

Politechnika Poznańska
Wydział Technologii Chemicznej
Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej



ROZPRAWA DOKTORSKA

**Oznaczanie metali wzbogaconych na nanomateriałach
z zastosowaniem optycznej spektrometrii emisyjnej
z plazmą indukowaną mikrofalowo**

mgr inż. Michał Krzysztof Janeda

Promotor: dr hab. inż. Mariusz Ślacheński

Poznań, 2023 r.

Spis treści

| | |
|---|----|
| 1. WSTĘP I CEL PRACY | 5 |
| 2. CZĘŚĆ LITERATUROWA | 8 |
| 2.1. Ekstrakcyjne metody wzbogacania metali | 9 |
| 2.1.1. Ekstrakcja w układzie ciecz–ciecz | 9 |
| 2.1.2. Ekstrakcja do fazy stacjonarnej | 10 |
| 2.1.2.1. Ekstrakcja dyspersyjna do mikrofazy stałej | 11 |
| 2.2. Nanorurki węglowe | 12 |
| 2.2.1. Właściwości i otrzymywanie nanorurek węglowych | 12 |
| 2.2.2. Zastosowanie wielościennych nanorurek węglowych w śladowej analizie pierwiastkowej | 14 |
| 2.3. Techniki oznaczania pierwiastków wzbogaconych na nanorurkach węglowych..... | 17 |
| 2.3.1. Atomowa spektrometria absorpcyjna z atomizacją w płomieniu | 17 |
| 2.3.2. Atomowa spektrometria absorpcyjna z atomizacją elektrotermiczną | 18 |
| 2.3.3. Optyczna spektrometria emisyjna z plazmą sprzężoną indukcyjnie | 18 |
| 2.3.4. Optyczna spektrometria emisyjna z plazmą indukowaną mikrofalowo | 19 |
| 2.3.4.1. Wytwarzanie plazmy MIP | 19 |
| 2.3.4.2. Rozwiązania konstrukcyjne do generowania plazmy MIP | 20 |
| 2.3.4.3. Możliwości analityczne plazmy mikrofalowej | 27 |
| 2.4. Systemy wprowadzania próbek w analitycznej spektrometrii atomowej | 28 |
| 2.4.1. Rozpylacze pneumatyczne | 28 |
| 2.4.1.1. Mikrorozpylacze pneumatyczne | 30 |
| 2.4.2. Mikrorozpylacze ultradźwiękowe | 31 |
| 2.4.3. Komory mgielne | 32 |
| 2.4.4. Wielokanałowe systemy wprowadzania | 35 |
| 2.4.5. Ablacja laserowa | 38 |
| 2.5. Metody kalibracji | 41 |
| 2.5.1. Metoda krzywej kalibracyjnej | 41 |
| 2.5.2. Metoda dodatku wzorca | 41 |
| 2.5.4. Rozcieńczanie wzorca w trybie ciągłym | 43 |
| 2.5.5. Strategie wzorcowania w technice ablacji laserowej | 45 |
| 3. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA | 47 |
| 3.1. Aparatura | 48 |
| 3.1.1. Spektrometr emisyjny MIP | 48 |
| 3.1.2. System wprowadzania próbek | 53 |
| 3.1.2.1. Rozpylacze pneumatyczne | 53 |
| 3.1.2.2. Mikrorozpylacz ultradźwiękowy | 60 |
| 3.1.2.3. Komory mgielne | 62 |

| | |
|--|-----|
| 3.1.2.4. Ablacja laserowa | 65 |
| 3.1.2.5. Pompy..... | 69 |
| 3.1.2.6. Naczynie do mikropróbkowania zawiesiny..... | 69 |
| 3.1.2.7. Strzykawki..... | 70 |
| 3.1.3. Palnik plazmowy | 70 |
| 3.1.4. Waga analityczna | 70 |
| 3.1.5. Homogenizator zawiesin | 70 |
| 3.1.6. Mieszadło magnetyczne | 71 |
| 3.1.7. Pehametr..... | 71 |
| 3.1.8. Wirówka laboratoryjna..... | 71 |
| 3.1.9. Filtry | 72 |
| 3.2. Gazy, odczynniki, roztwory | 72 |
| 3.3. Certyfikowane materiały odniesienia | 73 |
| 3.4. Próbki rzeczywiste | 73 |
| 3.5. Procedury analityczne | 74 |
| 3.5.1. Wzbogacanie oznaczanych pierwiastków na nanorurkach węglowych | 74 |
| 3.5.2. Przygotowanie próbek do analizy | 76 |
| 3.5.3. Przygotowanie spektrometru MIP OES | 77 |
| 3.5.4. Wprowadzenie zawiesin do MIP..... | 78 |
| 3.5.4.1. System wstrzykiwania zawiesin z zastosowaniem układu rozpylacz pneumatyczny/poosiowa komora mgielna..... | 78 |
| 3.5.4.2. System jednoczesnego wstrzykiwania zawiesiny, kalibracji <i>on-line</i> i standaryzacji wewnętrznej z zastosowaniem układu mikrorozpylacz ultradźwiękowy/poosiowa komora mgielna..... | 82 |
| 3.5.4.3. Ablacja laserowa | 86 |
| 3.5.5. Procedura optymalizacji | 89 |
| 4.WYNIKI I Dyskusja | 90 |
| 4.1. Wybór linii analitycznych | 91 |
| 4.2. Wybór systemu wprowadzania zawiesiny..... | 92 |
| 4.2.1. Układ rozpylacz pneumatyczny/poosiowa komora mgielna | 93 |
| 4.2.1.1. Optymalizacja parametrów pracy układu rozpylacz pneumatyczny/poosiowa komora mgielna | 94 |
| 4.2.1.1.1. Moc mikrofalowa | 94 |
| 4.2.1.1.2. Natężenie przepływu gazu rozpylającego/nośnego/ plazmowego | 95 |
| 4.2.1.1.3. Natężenie przepływu gazu plazmowego | 97 |
| 4.2.1.1.4. Mikroobjętość wprowadzanej/wstrzykiwanej próbki zawiesinowej i szybkość dozowania . | 99 |
| 4.2.2. Układ rozpylacz ultradźwiękowy/poosiowa komora mgielna..... | 105 |
| 4.2.2.1. Optymalizacja parametrów pracy układu rozpylacz ultradźwiękowy/poosiowa komora mgielna | 105 |
| 4.2.2.1.1. Moc mikrofalowa | 106 |

| | |
|--|------------|
| 4.2.2.1.2. Natężenie przepływu gazu nośnego/plazmowego | 107 |
| 4.2.2.1.3. Natężenie przepływu dodatkowego gazu nośnego/ plazmowego | 108 |
| 4.2.2.1.4. Natężenie przepływu roztworów do kalibracji <i>on-line</i> oraz wzorca wewnętrznego | 109 |
| 4.2.2.1.5. Objętość próbki zawiesiny | 110 |
| 4.2.2.1.6. Szybkość dozowania próbki zawiesinowej | 111 |
| 4.2.3. Ablacja laserowa | 115 |
| 4.2.3.1. Optymalizacja parametrów pracy techniki LA–MIP OES | 115 |
| 4.2.3.1.1. Moc plazmy | 115 |
| 4.2.3.1.2. Natężenie przepływu gazu plazmowego | 116 |
| 4.2.3.1.3. Natężenie przepływu gazu nośnego | 117 |
| 4.2.3.1.4. Natężenie przepływu gazu pomocniczego | 118 |
| 4.2.3.1.5. Energia wyjściowa lasera | 119 |
| 4.2.3.1.6. Średnica wiązki | 120 |
| 4.3. Optymalizacja procesu wzbogacania | 121 |
| 4.3.1. pH próbki..... | 121 |
| 4.3.2. Objętość próbki | 124 |
| 4.3.3. Masa sorbentu..... | 126 |
| 4.3.4. Czas ekstrakcji..... | 129 |
| 4.4. Analityczna ślepa próbka i efekt pamięci..... | 132 |
| 4.5. Wpływ pierwiastków matrycowych | 135 |
| 4.6. Parametry analityczne | 137 |
| 4.7. Sprawdzenie poprawności analitycznej opracowanych metod..... | 142 |
| 4.8. Oznaczanie kadmu, kobaltu, chromu, ołowiu i cynku w próbkach rzeczywistych | 143 |
| 5. PODSUMOWANIE I WNIOSKI..... | 145 |
| 6. LITERATURA | 148 |
| 7. STRESZCZENIE | 169 |
| 8. ABSTRACT | 172 |
| 9. WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW | 175 |
| 10. SPIS RYSUNKÓW..... | 183 |
| 11. SPIS TABEL | 188 |
| 12. DORÓBEK NAUKOWY | 191 |

1. WSTĘP I CEL PRACY

Metale ciężkie pomimo niskiej zawartości (na poziomie $\mu\text{g L}^{-1}$ lub niższym) w próbkach środowiskowych wykazują wysoki potencjał bioakumulacyjny. Stanowi to szczególnie duże zagrożenie dla organizmu człowieka, mogące skutkować różnego rodzaju uszkodzeniami komórek i zaburzeniami w funkcjonowaniu metabolizmu, a także niekorzystnie wpływać na rozwój kodu genetycznego [1]. Możliwość oznaczania takich zawartości, w wielu przypadkach jest utrudniona lub nawet niemożliwa. W celu obniżenia granic wykrywalności (LOD, ang. *limit of detection*) technik analitycznych, stosowane są procedury przygotowania próbek, takie jak wzbogacanie (ang. *pre-concentration*) oraz modyfikacje aparaturowe.

Spośród wielu technik wydzielania jonów metali takich jak procesy utleniania, redukcji, strącanie, ekstrakcja, filtracja membranowa, wymiana jonowa, najczęściej stosowane są techniki ekstrakcyjne typu ciecz–ciecz (LLE, ang. *liquid-liquid extraction*) i ciecz–ciało stałe (SPE, ang. *solid-phase extraction*). Są to jednak procesy wieloetapowe, charakteryzujące się zużyciem dużym ilości rozpuszczalników organicznych. Dobrą alternatywą jest technika ekstrakcji dyspersyjnej do mikrofazy stałej (DMSPE, ang. *dispersive micro-solid phase extraction*), z wykorzystaniem nanomateriałów, np. wielościennych nanorurek węglowych (MWCNTs, ang. *multiwalled carbon nanotubes*). Rozproszenie sorbentu w całej objętości próbki powoduje, że powierzchnia kontaktu pomiędzy dwoma fazami gwałtownie wzrasta. W efekcie prawdopodobieństwo oddziaływania składnika oznaczanego z materiałem rośnie, co skutkuje zwiększeniem wydajności ekstrakcji i skróceniem czasu procesu. Właściwości fizykochemiczne nanorurek węglowych, takie jak: duża powierzchnia właściwa, jednolita struktura oraz obojętność chemiczna, sprawiają, że są one z powodzeniem stosowane do wzbogacania pierwiastków [2–4].

Jedną z technik umożliwiających przeprowadzenie analizy wielopierwiastkowej jest optyczna spektrometria emisyjna (OES, ang. *optical emission spectrometry*), wykorzystująca plazmę jako źródła wzbudzenia. Wśród nich najczęściej stosowana jest plazma sprzężona indukcyjnie (ICP, ang. *inductively coupled plasma*) oraz plazma indukowana mikrofalowo (MIP, ang. *microwave induced plasma*).

Celem prowadzonych prac było zbadanie możliwości wprowadzenia oznaczanych metali, po wzbogaceniu na nanorurkach węglowych, do plazmy indukowanej mikrofalowo, metodą mikropróbkowania. Wybrane pierwiastki wyizolowano z próbek wód i wzbogacono na sorbencie metodą ekstrakcji dyspersyjnej do mikrofazy stałej. Opracowano układy przystosowane do wprowadzania mikroobjętości zawiesin

WSTĘP I CEL PRACY

nanomateriałów do źródła plazmowego. Sprawdzono szereg rozpylaczy/mikrorozpylaczy pneumatycznych, generator ultradźwiękowy i komór mgielnych. Zastosowano także technikę odparowania laserowego do wprowadzania oznaczanych składników w formie aerozolu/cząstek stałych do MIP. Optymalizacji opracowanych systemów dokonano metodą simpleksów oraz metodą jednej zmiennej. Walidację opracowanych metod analitycznych przeprowadzono oznaczając wybrane pierwiastki w certyfikowanych materiałach odniesienia (CRM, ang. *certified reference materials*).

2. CZĘŚĆ LITERATUROWA

2.1. Ekstrakcyjne metody wzbogacania metali

2.1.1. Ekstrakcja w układzie ciecz–ciecz

Ekstrakcja w układzie ciecz–ciecz, zwana też ekstrakcją rozpuszczalnikową jest procesem rozdzielania, który opiera się na różnym powinowactwie oznaczonego składnika w stosunku do mieszaniny złożonej z dwóch niemieszających się ze sobą faz ciekłych: wodnej i organicznej [5].

Jony metali w roztworach wodnych (akwajony) nie ulegają ekstrakcji do rozpuszczalników organicznych, jednak wiele z nich może tworzyć kompleksy z różnymi odczynnikami organicznymi. Ekstrakcje takich form przeprowadza się tworząc obojętny kompleks chelatowy np. dodając 8-hydroksychinoliny lub poprzez tworzenie asocjatów jonowych [6,7]. Poprawę selektywności wiązania jonów metali z kompleksem, uzyskuje się poprzez dodanie odczynnika maskującego, który reaguje przede wszystkim z jednym z jonów metali, z którym tworzy nieekstrahujący się, rozpuszczalny w wodzie kompleks. Przykładami takich odczynników są kwas etylenodiaminatetraoctowy (EDTA), cytryniany, winiany czy mocznik. Natomiast rozpuszczalnikami stosowanymi do ekstrakcji metali są m.in. chloroform, eter etylowy, wyższe ketony, etery i estry [8]. Redukcja objętości stosowanych, często toksycznych rozpuszczalników oraz ograniczenie liczby niezbędnych operacji jest obecnie możliwa dzięki zastosowaniu nowoczesnych technik mikroekstrakcyjnych. Wyróżnić tutaj można mikroekstrakcję do kropli (SDME, ang. *single-drop microextraction*), mikroekstrakcję poprzez membranę do fazy ciekłej (HF–LPME, ang. *hollow fibre liquid microextraction*) lub z pływającą kroplą rozpuszczalnika organicznego na powierzchni (HS–SDME, ang. *headspace single drop microextraction*) [9]. W ostatnich latach zastosowanie w technikach mikroekstrakcyjnych znalazły także ciecze jonowe, umożliwiające tworzenie większych, stabilniejszych kropli [10,11].

2.1.2. Ekstrakcja do fazy stacjonarnej

Szeroko stosowana technika wydzielenia i wzbogacania metali wykorzystuje zjawisko podziału oznaczanego składnika między ciekłą próbkę a stały sorbent. Klasyczną ekstrakcją do fazy stałej przeprowadza się z użyciem kolumnienek ekstrakcyjnych wykonanych ze szkła lub tworzywa sztucznego, wypełnionych złożem [12]. W trakcie przepuszczania próbki przez kolumnienkę oznaczane jony zostają zatrzymane na powierzchni sorbentu.

W kolejnym etapie oznaczane składniki są wymywane ze złoża za pomocą określonego rozpuszczalnika (eluentu). Najczęściej stosowanymi eluentami są rozcieńczone kwasy nieorganiczne (solny, azotowy (V)) lub rozpuszczalniki organiczne (np. alkohole). Znaczący rozwój techniki SPE nastąpił w latach 70-tych ubiegłego wieku wraz z pojawieniem się łatwo dostępnych sorbentów o różnorodnych właściwościach chemicznych, takich jak żel krzemionkowy, zeolity, krzemionka modyfikowana grupami alkilowymi lub fenylowymi oraz żywice jonowymienne [13–17].

Pomimo zalet, jakimi są selektywność, znaczne zredukowanie ilości używanych rozpuszczalników w porównaniu z LLE, czy łatwość automatyzacji (np. przez połączenie z HPLC, (ang. *high performance liquid chromatography*)) [18], technika SPE nie zawsze spełnia swoje zadanie. Związane jest to głównie z właściwościami fizykochemicznymi niektórych związków, które bardzo silnie adsorbują się na powierzchni ścianki kolumny, co może powodować duże straty oznaczanych składników. Ponadto jest to proces czasochłonny, wymagający przeprowadzenia w ściśle ustalonej kolejności poszczególnych etapów (kondycjonowanie, dozowanie próbki, przemycie złoża, elucja składników), skutkujący dużym zużyciem rozpuszczalników. Wraz z początkiem nowego wieku popularność zyskały zminiaturyzowane, zmodyfikowane wersje ekstrakcji do fazy stałej. Wśród nich warto wyróżnić opracowaną w 1990 roku mikroekstrakcję do fazy stałej (SPME, ang. *solid-phase microextraction*) [19]. Modyfikacja tej techniki polega na przeprowadzeniu sorpcji na materiale naniesionym na cienką warstwę nośnika, włókno, rurkę [20]. Taka geometria ułatwia wymianę masy podczas wzbogacania i uwalniania zatrzymanych składników. Choć SPME jest stosowana głównie podczas analizy związków organicznych, z powodzeniem użyto tej techniki do wyizolowania i wzbogacania 22 pierwiastków z próbek wód rzeczywistych [21].

2.1.2.1. Ekstrakcja dyspersyjna do mikrofazy stałej

Istotnym krokiem w kierunku opracowania selektywnych, tanich i nieskomplikowanych procedur mikroanalitycznych było zastosowanie materiałów o nanometrycznych rozmiarach cząstek (NMs, ang. *nanomaterials*) w ekstrakcji dyspersyjnej (DMSPE, ang. *dispersive micro-solid phase extraction*).

W tej technice stały sorbent dodaje się bezpośrednio do próbki roztworowej i poprzez wytrząsanie, mieszanie mechaniczne lub z pomocą ultradźwięków, rozpraszany w całej objętości cieczy. Wówczas powierzchnia kontaktu pomiędzy próbką, a zastosowanym materiałem gwałtownie rośnie. W efekcie czego prawdopodobieństwo interakcji składnika oznaczanego z powierzchnią materiału wzrasta, co skutkuje zwiększeniem wydajności ekstrakcji [22,23]. Po procesie cząstki stałe oddziela się od fazy ciekłej poprzez sączenie, wirowanie lub też zastosowanie zewnętrznego pola magnetycznego (dla materiałów o właściwościach magnetycznych).

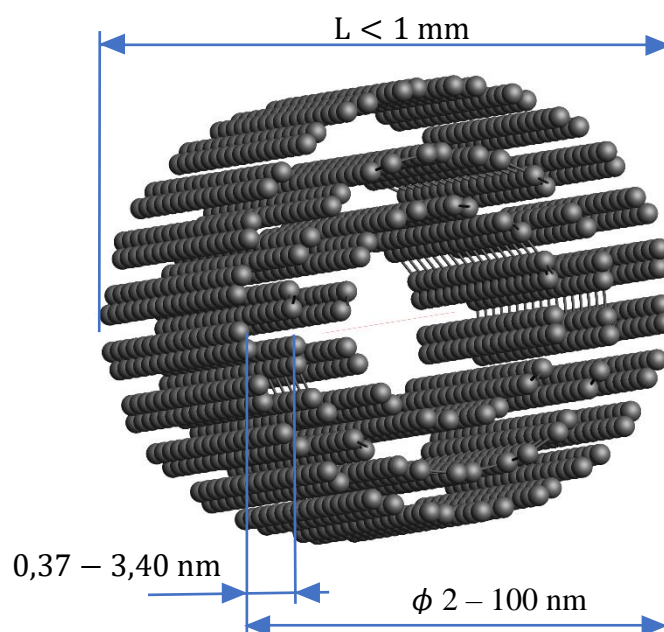
W zależności od zastosowanego nanomateriału, oddziaływania pomiędzy sorbentem, a oznaczanym składnikiem można podzielić na trzy grupy: fizyczne wnikanie analitu w strukturę porowatą ciała stałego bez tworzenia oddziaływania międzycząsteczkowego; tworzenie wiązania międzycząsteczkowego przez grupy funkcyjne znajdujące się na powierzchni sorbentu, obejmujące wiązania wodorowe, siły van der Waalsa, wiązanie $\pi - \pi$; lub poprzez wiązanie chemiczne (kowalencyjne, jonowe) [24]. Charakter połączenia pomiędzy oznaczanym składnikiem, a nanomateriałem ma duże znaczenie. Obecność jonizowalnych grup funkcyjnych na powierzchni sorbentu, a także jonowy charakter oznaczanych składników w roztworze powoduje, że procesem adsorpcji/desorpcji można łatwo sterować poprzez kontrolę pH próbki, co skutkuje zwiększeniem wydajności ekstrakcji. Oprócz doboru odpowiedniego materiału, czynnikiem wpływającym na pojemność sorpcyjną i selektywność procesu jest rodzaj użytych związków oraz warunki i sposób syntezy cząstek o rozmiarach nanometrycznych [24].

Do wzbogacania pierwiastków najczęściej stosuje się odmiany węgla, takie jak grafit, grafen, nanorurki węglowe, fulereny i inne, a także nanocząstki krzemionki, złota/srebra, tlenku tytanu, cynku, itp. [25–33]. Coraz powszechniejszą praktyką jest też tworzenie hybryd dwu-lub więcej materiałów [34–36] oraz wykorzystanie surowców pochodzenia naturalnego np. biopolimery (chityna, lignina, chitozan), nanorurki haloizytowe czy bentonit [37,38].

2.2. Nanorurki węglowe

2.2.1. Właściwości i otrzymywanie nanorurek węglowych

Nanorurki węglowe, należące do odmian alotropowych węgla, opracowano w 1991 roku [39]. Zbudowane są z warstw grafenowych zwiniętych cylindrycznie i w teoretycznym modelu zamknięte na obu końcach półczaszami fulerenów. Można je podzielić na dwie grupy: jedno- (SWCNTs, ang. *single-walled carbon nanotubes*) i wielościenne (MWCNTs). Jednościenne składają się z pojedynczego arkusza grafenowego, zawiniętego w kształcie walca o średnicy od 0,3-2,0 nm, a struktura wielościennej składa się z kilku współosiowo ułożonych cylindrów o średnicy 2-100 nm, z odstępami między warstwami równymi ok. 3,4 Å (Rysunek 1.) [40]. Długość nanorurek zarówno jedno-, jak i wielościennej może dochodzić wartości mikrometrów lub nawet milimetrów, zatem stosunek ich długości do średnicy jest bardzo wysoki (nawet do 10^8), co pozwala zakwalifikować je do obiektów jednowymiarowych [41].



Rysunek 1. Struktura i wymiary wielościennej nanorurki węglowej, na podstawie [42].

Wzajemne uporządkowanie cylindrów jest zapewnione dzięki siłom van der Waalsa oddziałującymi między warstwami grafenowymi. Cylindryczna struktura nanorurek

CZĘŚĆ LITERATUROWA

sprzyja ich przewodności cieplnej i elektrycznej oraz wytrzymałości mechanicznej (50–100 razy większa od typowych stali, przy jednocześnie 6–krotnie mniejszej masie). Ponadto są elastyczne i sprężyste i charakteryzują się powierzchnią właściwą w zakresie od 150–1500 m²g⁻¹ [42]. Podstawowe właściwości fizyczne nanorurek węglowych zestawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Właściwości fizyczne nanorurek węglowych, na podstawie [39–42]

| Parametr | Zakres |
|---|------------------------------------|
| średnica [nm] | 0,3 – 2,0 (jednościenne) |
| | 2 – 100 (wielościenne) |
| długość [nm] | 10 ⁻¹ – 10 ⁶ |
| gęstość [g cm ⁻³] | 1,33 – 1,41 |
| powierzchnia właściwa [m ² g ⁻¹] | 150 – 1500 |
| odstęp między warstwami grafenowymi [nm] | 3,37 – 3,40 |
| moduł Younga [TPa] | 1,0 – 1,27 |
| wytrzymałość na rozciąganie [GPa] | ~100 |
| przewodność cieplna [W (m K) ⁻¹] | ~2000 |
| gęstość prądowa [A m ⁻²] | 1015 |
| przewodność elektryczna [(Ω m) ⁻¹] | 13 |

Nanorurki węglowe wytwarza się najczęściej poprzez katalityczno-chemiczne osadzanie z fazy gazowej (CCVD, ang. *catalytic chemical vapor deposition*), wyładowanie łukiem elektrycznym oraz impulsowe osadzanie laserowe (PLD, ang. *pulse laser deposition*) [43–46].

Metodę termiczną (CCVD) przeprowadza się w rurce kwarcowej wypełnionej gazem obojętnym, umieszczonej wewnątrz pieca, utrzymywanego w temperaturze 500–1200°C. Wewnątrz rury znajduje się tygiel wykonany z krzemu, kwarcu bądź stali nierdzewnej, stanowiący podłoże, na który naniesiony jest katalizator (nanocząstki z metalu przejściowego np. Fe). W wyniku pirolizy węglowodoru tworzą się pary atomów węgla, które łącząc się ze sobą siłami van der Waalsa, osadzają pionowo na powierzchni podłożu w formie nanorurek [47].

Ze względu na stosunkowo niskie zużycie energii, możliwość stosowania różnych typów podłoży oraz uzyskiwanie różnorodnych form materiału węglowego o wysokiej czystości (95-99%), katalityczno–chemiczne osadzanie par jest obecnie często stosowaną metodą otrzymywania nanorurek węglowych [46].

Syntezę nanorurek z użyciem łuku elektrycznego przeprowadza się między dwiema elektrodami grafitowymi o wysokiej czystości, umieszczonymi w komorze kwarcowej, naprzeciw siebie w odległości 1 mm. Proces przeprowadza się w atmosferze helu pod obniżonym ciśnieniem. Po doprowadzeniu do elektrod prądu stałego o natężeniu do 100 A, powstaje wyładowanie plazmowe, w wyniku, którego powierzchnia anody ulega odparowaniu. Następnie pary materiału węglowego osadzają się na katodzie [48].

Odparowanie powierzchni grafitowej jest realizowane także z zastosowaniem promieniowania laserowego. Na tarczę grafitową, umieszczoną wewnątrz komory kwarcowej wypełnionej argonem, nakierowywana jest impulsowa wiązka lasera [49,50]. Wówczas powstały tzw. pióropusz (odparowane atomy o wysokiej temperaturze) porusza się pionowo do góry w kierunku podłoża, gdzie osadza się i formuje cylindryczne nanostruktury.

2.2.2. Zastosowanie wielościennych nanorurek węglowych w śladowej analizie pierwiastkowej

Unikalne właściwości fizykochemiczne nanorurek węglowych, takie jak jednorodna struktura z dużą powierzchnią właściwą, wytrzymałość mechaniczna oraz bierność chemiczna, sprawiają, że zainteresowanie tego typu nanostrukturami jako sorbentami w śladowej analizie pierwiastkowej nie maleje [51–53].

Proces sorpcji jest ściśle związany z parametrami charakteryzującymi nanorurki węglowe, takimi jak typ (jednościenne, wielościenne), średnica, obecność dodatkowych grup funkcyjnych na powierzchni, rozkład wielkości porów, jak również z właściwościami roztworu (pH, siła jonowa) [54]. Ze względu na wyższy stosunek powierzchni do objętości, zdolność sorpcyjna jedno-, w porównaniu wielościennych, jest kilkukrotnie większa [55].

Zastosowanie nanorurek węglowych do wydzielania/wzbogacania metali z próbek wodnych jest jednak trudne, ze względu na naturalny, hydrofobowy charakter warstw

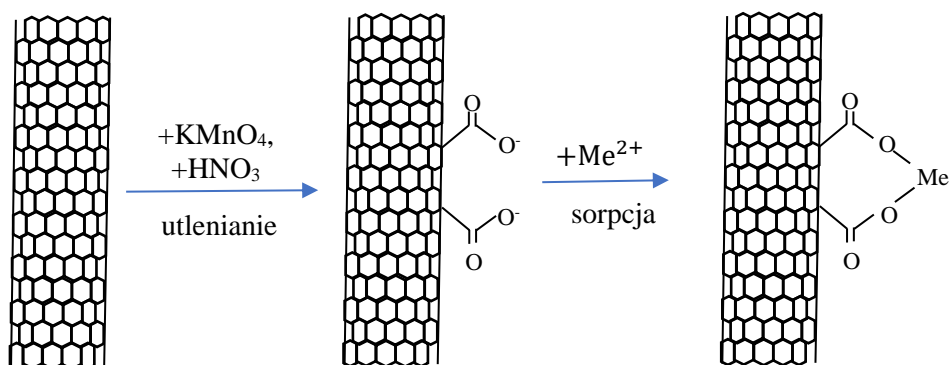
grafenowych, utrudniający dyspersję. Ponadto surowe nanorurki węglowe mają tendencje do aglomeracji, skutkujący zmniejszeniem efektywności sorpcji [56]. Znaczne polepszenie polarności, jak również właściwości sorpcyjnych uzyskuje się w wyniku modyfikacji powierzchni (funkcjonalizacja) [57]. Jedną z najczęściej stosowanych metod jest utlenianie za pomocą nadtlenku wodoru czy manganianu (VII) potasu z udziałem mocnych kwasów (HNO_3 lub H_2SO_4). Oprócz wprowadzenia dodatkowych grup funkcyjnych ($-\text{OH}$, $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{COOH}$), metoda ta pozwala także na usunięcie węgla amorficznego i tlenków metali, powstałych w procesie przygotowania nanorurek [58,59]. Proces ten jest długotrwały, jednak ogrzewanie układu oraz zastosowanie stężonych odczynników, skraca czas trwania z kilkunastu do kilku godzin. Ponadto zwiększa się liczba wytworzonych grup funkcyjnych na powierzchni [60,61]. Średnica nanorurek także wpływa na efektywność procesu. Mniejsza średnica także sprzyja utlenianiu, gdyż wówczas naprężenia wiązań są większe. Jednak drastyczne warunki reakcji prowadzą do degradacji struktur nanorurek [62].

Problemem związanym z zastosowaniem nanorurek węglowych w analizie pierwiastkowej jest ich niska selektywność [63]. Obecność jonów współtowarzyszących w próbce może spowodować zajęcie miejsc aktywnych na powierzchni nanorurek przez składniki nieoznaczane, przez co efektywność wydzielania/sorpcji analitów jest niższa. Zwiększenie selektywności nanorurek węglowych można uzyskać w wyniku poddania ich dalszym modyfikacjom, na przykład przez wytworzenie wiązań amidowych czy estrowych zawierających atomy z wolnymi parami elektronowymi, zdolnymi do wiązania jonów metali [64]. Kowalencyjne przyłączanie grup funkcyjnych do nanorurek węglowych wpływa na ich trwałość, co umożliwia uzyskanie powtarzalnych wyników. Często stosowanymi przykładami modyfikacji są również zastosowanie środków powierzchniowo czynnych jak np. dodecylosiarczan sodu lub dodanie odczynnika chelatującego, m.in. pirolidynoditiokarbaminian amonu (APDC) [65,66].

Jak wcześniej wspomniano, na efektywność procesu wzbogacania jonów metali na powierzchni nanorurek węglowych, poza obecnością dodatkowych grup funkcyjnych, wpływ ma także kwasowość próbki. Na Rysunku 2 zaprezentowano mechanizm takiego procesu. Zasadowy odczyn sprzyja dysocjacji grup funkcyjnych, skutkując wzrostem gęstości ładunku ujemnego na powierzchni nanorurek węglowych, co ułatwia wiązanie dodatnich jonów metali [67].

W Tabeli 2 zestawiono przykłady zastosowań wielościennych utlenionych nanorurek węglowych w pierwiastkowej analizie spektralnej.

CZĘŚĆ LITERATUROWA



Rysunek 2. Mechanizm sorpcji jonu metalu na powierzchni nanorurki węglowej, na podstawie [62].

Tabela 2. Zastosowanie wielościennych utlenionych nanorurek węglowych w analitycznej spektrometrii atomowej

| Oznaczane pierwiastki | Metoda wzbogacenia | pH | Technika oznaczania | LOD [$\mu\text{g L}^{-1}$] | Lit. |
|-----------------------|--------------------|-----|---------------------|------------------------------|------|
| Cd | SPE | 6 | F AAS | 0,15 | [68] |
| Cd, Cu, Pb, Mn, Zn | SPE | 9 | F AAS | 0,278–0,867 | [69] |
| Pb, Mn | SPE | 9 | F AAS | 1,0; 0,6 | [70] |
| Co, Cu, Fe Mn, Ni, Pb | SPE | 9 | F AAS | 1,8–6,9 | [71] |
| Cd | SPE | 7,2 | GF AAS | 0,01 | [72] |
| Cd, Pb | DMSPE | 7 | GF AAS | 0,001–0,03 | [73] |
| Cd, Mn, Ni | SPE | 8 | ICP OES | 0,021–0,048 | [74] |
| Cr, Fe, Pb | SPE | 4 | ICP OES | 0,19–0,33 | [75] |
| As, Cd, Cr, Cu, V, Zn | SPE | 8,5 | ICP OES | 0,11–0,91 | [76] |

2.3. Techniki oznaczania pierwiastków wzbogaconych na nanorurkach węglowych

Zdolność materiałów węglowych do wiązania jonów metali sprawia, że są one nadal chętnie stosowane w analizie pierwiastkowej [77–79]. Oznaczane składniki wzbogaca się na tego typu materiałach, z zastosowaniem metody ekstrakcji do fazy stacjonarnej SPE, gdzie stanowią one wypełnienie kolumn lub ekstrakcji dyspersyjnej DMSPE.

Pierwiastki wzbogacone na nanorurkach węglowych najczęściej oznacza się z zastosowaniem atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu (F AAS, ang. *flame atomic absorption spectrometry*) lub z atomizacją elektrotermiczną (ET/GF AAS, ang. *electrothermal/graphite furnace atomic absorption spectrometry*), a także optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą sprzężoną indukcyjnie (ICP OES, ang. *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*).

2.3.1. Atomowa spektrometria absorpcyjna z atomizacją w płomieniu

Jedną z technik analitycznych, stosowaną do oznaczania metali jest płomieniowa absorpcyjna spektrometria atomowa. Polega na wytworzeniu z rozpylonej próbki roztworowej swobodnych atomów i nakierowywaniu na nie promieniowania monochromatycznego, które zostaje częściowo pochłonięte. Proces atomizacji przeprowadza się przy użyciu płomienia acetylenowo-tlenowego lub mieszaniny acetylen-powietrze, w palniku o specjalnej konstrukcji. W wyniku absorpcji, intensywność wiązki ulega osłabieniu i rejestrowany jest stosunek natężenia po przejściu przez ośrodek absorbujący, do intensywności promieniowania padającego [80]. Łatwa obsługa i niskie koszty eksploatacji są zaletami tej techniki, jednak niska temperatura źródła atomizacji (do 2500 °C) niekiedy uniemożliwia osiągnięcie zadowalających granic wykrywalności [81]. W związku z tym chętnie stosuje się procedurę wzbogacania oznaczanych składników z wykorzystaniem nanomateriałów węglowych [68–71,82].

2.3.2. Atomowa spektrometria absorpcyjna z atomizacją elektrotermiczną

Znaczną poprawę parametrów analitycznych technik atomowej absorpcji oferuje bezpłomieniowa (elektrotermiczna) spektrometria z atomizacją w kuwecie grafitowej. W tej technice wolne atomy powstają w wyniku oporowego ogrzewania kuwety grafitowej, do której wprowadzana jest mikrolitrowa (do kilkudziesięciu μL) objętość roztworu. Okresowe wprowadzanie roztworu bezpośrednio do atomizera, nie wymusza stosowania klasycznego układu rozpylacz-komora mgielna, co znacznie redukuje objętość próbki wymagana do przeprowadzenia oznaczenia. Ponadto możliwe jest prowadzenie *in-situ* wieloetapowego procesu przygotowania próbki, a wielokrotne dozowanie roztworu pozwala na bezpośrednie wzbogacenie oznaczanego składnika na powierzchni grafitu, przy jednoczesnym odparowaniu składników matrycy [83]. Technika GF AAS pozwala na uzyskanie nawet kilkuset razy niższych granic wykrywalności, w porównaniu z wersją płomieniową [84].

Zastosowanie nanomateriałów węglowych w ET AAS pozwala dodatkowo obniżyć granice wykrywalności tej techniki. Jednak nie ogranicza się tylko do użycia ich jako wypełnienia kolumny do SPE. Po wzbogaceniu kadmu i ołowiu na cząstkach o rozmiarach nanometrycznych techniką DMSPE, z powodzeniem wprowadzono do kuwety grafitowej mikrolitrową objętość zawiesiny, uzyskując granice wykrywalności wynoszące odpowiednio 0,001 i 0,03 $\mu\text{g L}^{-1}$. Pominięcie etapu wymywania pozwoliło uprościć procedurę i skrócić czas przygotowania próbki [73].

2.3.3. Optyczna spektrometria emisyjna z plazmą sprzężoną indukcyjnie

Technika plazmy sprzężonej indukcyjnie z zastosowanymi dwoma sposobami detekcji: optycznej spektrometrii emisyjnej (OES) oraz spektrometrii mas (MS, ang. *mass spectrometry*) jest jedną z najbardziej wydajnych i popularnych narzędzi analitycznych w analizie środowiskowej. Technikę ICP charakteryzuje temperatura źródła atomizacji/wzbudzenia/ionizacji osiągająca 10 000 K, szeroki zakres prostoliniowości umożliwiający jednoczesne oznaczanie pierwiastków głównych, pobocznych i

śladowych [85]. W technice ICP OES można oznaczać metale na poziomie $\mu\text{g L}^{-1}$ (*ppb*), natomiast w technice ICP-MS nawet na poziomie ng L^{-1} (*ppt*). Plazma ICP powstaje w wyniku jonizacji gazu obojętnego (zwykle argonu) zapoczątkowanej przez wyładowania iskrowe z cewki Tesli, spiralnie owiniętej wokół palnika, sprzężonej z generatorem częstości radiowej tj. 27,12 lub 40,68 MHz [86]. Wysoka energia kinetyczna, jak również zderzenia kolejnych elektronów z atomami gazu/próbki, generują energie wystarczającą do zjonizowania większości pierwiastków układu okresowego z wyjątkiem gazów szlachetnych, pierwiastków o dużej radioaktywności lub o krótkim czasie półtrwania oraz atomów H, O, N. Ponadto tak wysoka temperatura w obszarze wyładowania powoduje, że techniki wykorzystujące plazmę sprzężoną indukcyjnie są mniej podatne na efekty matrycowe (z przewagą po stronie ICP OES) [87]. Technika ICP, pomimo ugruntowanej pozycji, charakteryzuje się wysokimi kosztami eksploatacji, związanymi z dużym zużyciem argonu (do kilkunastu L min^{-1}).

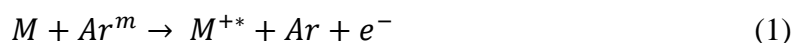
2.3.4. Optyczna spektrometria emisyjna z plazmą indukowaną mikrofalowo

Popularność optycznych spektrometrów emisyjnych wykorzystujących plazmę mikrofalową jako źródła atomizacji/wzbudzenia/jonizacji znacznie wzrasta. Wynika to z możliwości otrzymania wyładowania plazmowego, nie tylko w argonie lub helu, lecz także w azocie, co w połączeniu z analizą wielopierwiastkową pozwala znacząco obniżyć koszty analizy w porównaniu z ICP. Obecnie dostępna jest komercyjna wersja spektrometru MIP OES, umożliwiająca uzyskanie azotowej plazmy mikrofalowej, znana pod nazwą handlową (MP-AES).

2.3.4.1. Wytwarzanie plazmy MIP

Powstawanie plazmy mikrofalowej jest efektem jonizacji atomów gazu plazmowego pod wpływem szybkozmiennego pola elektromagnetycznego. W wyniku tego procesu powstają wolne elektrony, które pobierając energię z pola zewnętrznego są

przyspieszane i zderzają się z atomami gazu, wybijając z nich elektrony. Te zaś zderzają się z kolejnymi atomami gazu prowadząc do ich wzbudzenia i następnie jonizacji itd. Proces ten skutkuje gwałtownym wzrostem temperatury układu, wywołanym rosnącą częstością zderzeń. W efekcie, w zależności od rodzaju i ciśnienia zastosowanego gazu roboczego, źródła wzbudzenia, użytej mocy oraz dostarczonej częstotliwości, plazma mikrofalowa charakteryzuje się temperaturą wzbudzenia do 6400 K oraz gęstością elektronową rzędu 10^{15} cm^{-3} . Ostateczny skład plazmy stanowią elektrony, jony gazu oraz atomy w stanie wolnym. Mechanizm wzbudzenia/jonizacji atomów oznaczanych składnikami jest bardziej skomplikowany i obejmuje tzw. jonizacje Penninga (równanie (1)), w których oprócz elektronów, biorą udział atomy gazu plazmowego w stanie metastabilnym (powstałe przez utratę części energii atomu wzbudzonego na skutek zderzenia z atomem obojętnym) [88].



gdzie: m oznacza stan metastabilny, a * stan wzbudzony

Ponadto możliwe są takie procesy jak np. rekombinacja wzbudzonych atomów gazu/próbki z elektronami lub przeniesienie ładunku ze wzbudzonego/zjonizowanego atomu gazu na atom próbki [88].

Do wytworzenia plazmy mikrofalowej używa się gazów szlachetnych, takich jak argon i hel oraz molekularnych oraz ich mieszanin [88,89].

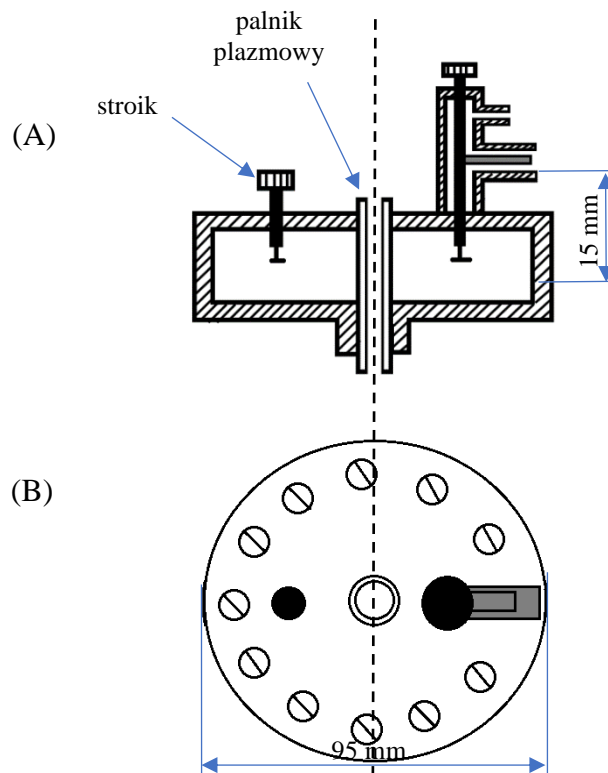
2.3.4.2. Rozwiązania konstrukcyjne do generowania plazmy MIP

Do zastosowań analitycznych plazmę mikrofalową wytwarza się przez za pomocą układu złożonego z magnetronu, falowodu, wnęki rezonansowej i palnika plazmowego. Magnetron jest to dwuelektrodowa lampa elektronowa, w której elektrony poruszające się od katody do anody poddane są działaniu zewnętrznego pola magnetycznego, prostopadłego do pola elektrycznego. Dla uzyskania większych częstotliwości stosuje się klustrony. Powstałe promieniowanie kierowane do falowodu za pomocą zaworu ferrytowego, który zapobiega cofaniu się promieniowania do wnętrza magnetronu i jego zniszczeniu i dalej do wnęki rezonansowej, pozwalającej skupić

energię mikrofalową we wnętrzu palnika plazmowego. W centralnej części wnęki umieszczony jest palnik plazmowy, wykonany z trudnotopliwego materiału o niskim współczynniku pochłaniania mikrofal (SiO_2 , BN, Al_2O_3) o średnicy wewnętrznej od 1–7 mm, w którym wytwarzana jest plazma. Liczba urządzeń służących do generowania plazmy MIP, ich budowa, zasada działania stanowi obszerny temat, szczegółowo opisany przez Jankowskiego i Reszke [90], w związku z czym poniżej scharakteryzowano jedynie wybrane.

Pierwsze doniesienia dotyczące zastosowania mikrofal do generowania plazmy MIP sięgają lat 50-tych. Wówczas Cobine i Wilber wytworzyli plazmę mikrofalową z różnych gazów (Ar, He, N_2 , powietrze, CO_2) o mocy kilkuset watów na końcu metalowej elektrody [91]. Obecnie ta technika jest znana jako plazma sprzężona pojemnościowo (CMP, ang. *capacitatively coupled microwave plasma*). Pierwsze analityczne zastosowanie plazmy mikrofalowej miało miejsce w 1958 roku gdzie Broida i Chapman z powodzeniem oznaczyli izotopy azotu [92].

Przełom nastąpił w 1976 roku, gdy skonstruowana i opisana przez Beenakkera cylindryczna wnęka rezonansowa z rozkładem pola TM_{010} (Rysunek 3.) umożliwiła uzyskanie stabilnego bezelektrodowego wyładowania mikrofalowego o niskiej mocy (do 100 W) w argonie i helu (zużycie gazu $<1 \text{ L min}^{-1}$) pod ciśnieniem atmosferycznym [93]. Spowodowało to znaczny wzrost zainteresowania tą techniką, gdyż do tego czasu generowanie plazmy mikrofalowej było możliwe jedynie pod obniżonym ciśnieniem, co narażało wielu problemów związanych z utrzymaniem stabilnego wyładowania. Kolejne lata przyniosły ze sobą kolejne rozwiązania w zakresie wnęk rezonansowych, wciąż jednak opartych na konstrukcji Beenakkera.



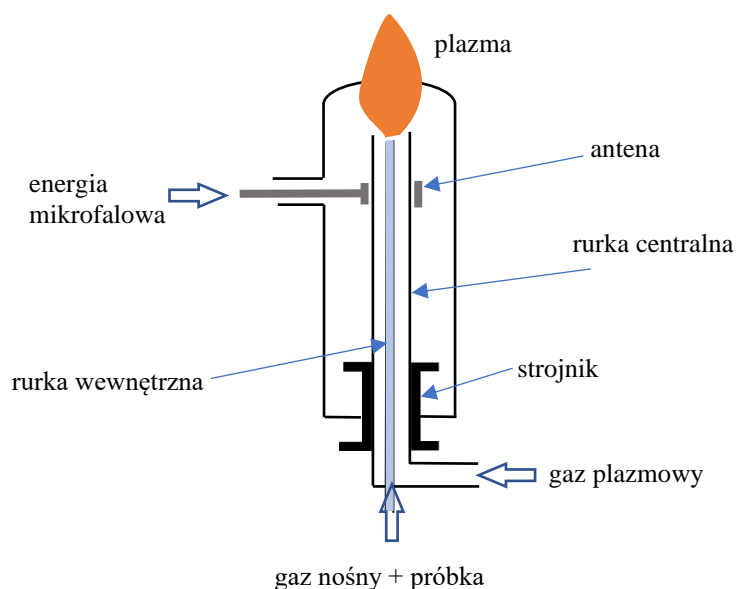
Rysunek 3. Wnęka Beenakkera: (A) przekrój, (B) widok z góry, na podstawie [90].

Pod koniec lat 70–tych zaproponowano rezonator współosiowy, tzw. surfatron jako prostsze w obsłudze, mniej wrażliwe na próbki gazowe, w tym wodór, urządzenie, umożliwiające precyzyjniejsze ustawienie wnęki względem systemu detekcyjnego. Surfatron zyskał uznanie nie tylko w optycznej spektrometrii emisyjnej, lecz także jako detektor w chromatografii gazowej (GC, ang. *gas chromatography*) oraz w chromatografii z fazą ruchomą w stanie nadkrytycznym (SFC, ang. *supercritical fluid chromatography*), a także w połączeniu ze spektrometrią mas. W roku 1990 Okamoto opracował wnękę wytwarzającą plazmę pierścieniową, zorientowaną na ściankach palnika plazmowego, pracującą zarówno w helu, azocie oraz powietrzem [94]. Ponadto wysoka moc wyładowania (do 1,5 kW), czyni to źródło wysoce tolerancyjnym na obciążenie rozpuszczalnikiem [95]. Matusiewicz w 1992 roku zaproponował zintegrowany układ prostokątnej wnęki mikrofalowej i magnetronu z rozkładem pola TE₁₀₁ (MPCM, ang. *microwave plasma cavity/magnetron*), za pomocą którego można generować wyładowanie o mocy do kilkuset watów, zarówno w Ar, N₂, He, powietrzu,

CZĘŚĆ LITERATUROWA

jak i w mieszaniu tych gazów [96]. Natomiast Jankowski i wsp. przedstawili potencjał aplikacyjny tego układu [97].

Odmiennym podejściem, stosowanym do wytwarzania plazmy argonowej, helowej lub powietrznej o wyższych mocach przy ciśnieniu atmosferycznym jest mikrofalowy palnik plazmowych (MPT, ang. *microwave plasma torch*) (Rysunek 4.).



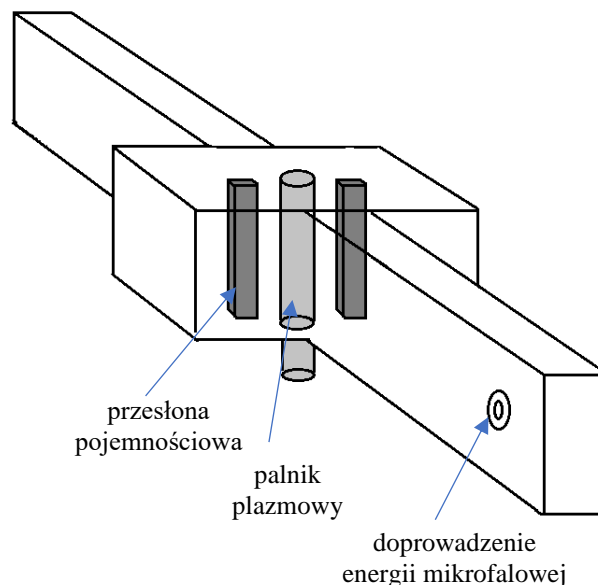
Rysunek 4. Mikrofalowy palnik plazmowy, na podstawie [88].

Palnik składa się z trzech rurek: zewnętrznej i środkowej, wykonanych z metalu, np. z miedzi lub mosiądzu oraz wewnętrznej wykonanej z materiału przewodzącego (np. stal nierdzewna, miedź) bądź izolującego (np. szkło, kwarc). Ten współosiowy układ trzech rurek, przypominający swą konstrukcją palnik ICP, działa jako koncentryczny falowód. Stosowane moce mikrofalowe mieszczą się w zakresie 30-600 W, natomiast przepływ gazu nośnego 0,2–3,0 L min⁻¹ [98]. Stabilność wyładowania, wysoka wydajność wzbudzenia i niski koszt użytkowania sprawiają, że MPT wciąż jest stosowany w optycznej spektrometrii emisyjnej [99,100].

W 2011 roku na rynku pojawił się komercyjnie dostępny spektrometr MIP OES firmy Agilent (MP-AES), jest wyposażony w rezonator Hammera (Rysunek 5.), umożliwiający otrzymanie stabilnego wyładowania w azocie. W tym układzie palnik plazmowy jest umieszczony w falowodzie, pomiędzy przesłonami irysowymi, których

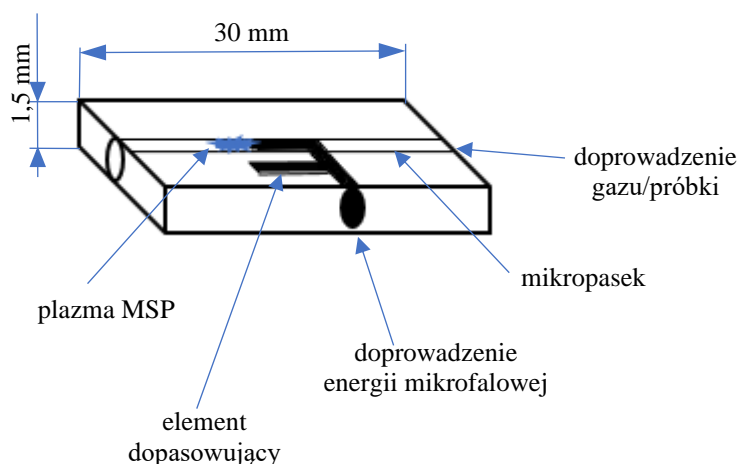
CZĘŚĆ LITERATUROWA

struktura zwiększa intensywność pola magnetycznego, co przyczynia się do uzyskania wyższej temperatury plazmy. Ponadto wnęka charakteryzuje się większą odpornością dla próbek organicznych oraz pozwala znacząco zredukować koszty użytkowania w porównaniu z ICP [101–103], dzięki czemu, w ciągu ostatnich kilku lat zainteresowanie tą techniką w wielu dziedzinach, takich jak: geochemia, energetyka, ochrona środowiska, rolnictwo, żywność, systematycznie rośnie [104–107].



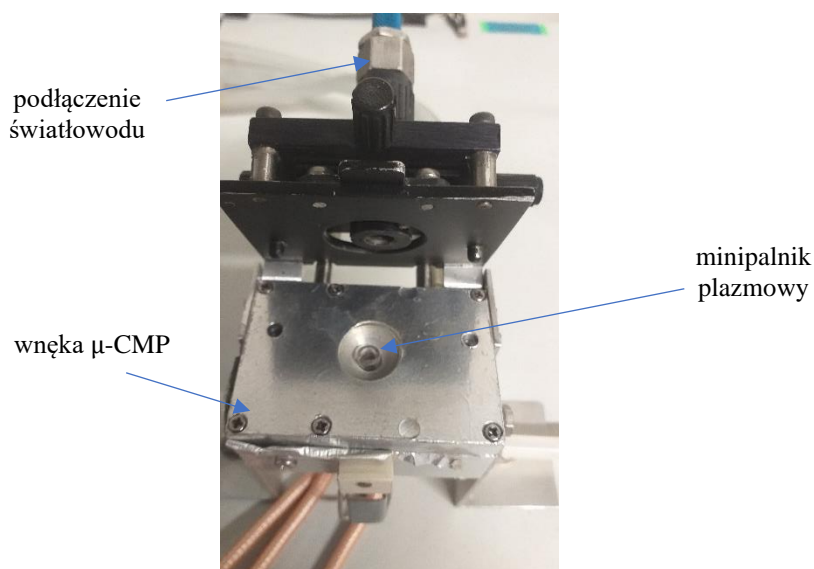
Rysunek 5. Wnęka Hammera, na podstawie [88].

Znaczącym krokiem stało się opracowanie miniaturowych źródeł plazmowych, opartych na czipie, złożonych z tzw. mikropasków (MSP, ang. *microstrip plasma*), czyli kanałów o szerokości 0,8 mm, wytrawionych w płytkach szafirowych o wymiarach 30x30x1,5 mm do transferu energii mikrofalowej i wytworzenia plazmowego o mocy do kilkudziesięciu watów zarówno w argonie jak i helu (Rysunek 6.) [108,109].



Rysunek 6. Miniaturowe źródło plazmowe, na podstawie [108].

Innym sposobem jest zastosowanie przenośnego generatora trójfazowego, tzw. mikroplazma mikrofalowa sprzężona pojemnościowo (μ -CMP, ang. *capacitively coupled microwave microplasma*) w specjalnie skonstruowanej wnęce, umieszczonej na regulowanym stoliku x-y-z (Rysunek 7.). Plazma μ -CMP charakteryzuje się uzyskaniem stabilnego wyładowania o mocy do kilkudziesięciu watów i przepływie gazu nośnego/plazmowego do kilkuset mL min^{-1} [110].



Rysunek 7. Wnęka mikrofalowa do wytwarzania plazmy μ -CMP.

CZĘŚĆ LITERATUROWA

Ogromną zaletą wyżej opisanych rozwiązań jest możliwość podłączenie przenośnego minispektrometru optycznego za pomocą światłowodu, co umożliwi zastosowanie urządzenia do pracy w terenie oraz pozwala znacznie obniżyć koszty użytkowania.

Opracowano także tandemowe źródła plazmowe, np. połączenie lampy do wyładowań jarzeniowych (GD, ang. *glow discharge*) z wnęką mikrofalową TM₀₁₀ [111] lub plazmy ICP i MIP [112]. Ciekawym rozwiązaniem jest podtrzymywana mikrofalowo plazma sprzężona indukcyjnie (MICAP, ang. *microwave-sustained, inductively coupled, atmospheric-pressure plasma*). Rezonator stanowi ceramiczny pierścień, umożliwiający otrzymanie stabilnego wyładowania o mocy powyżej 1 kW w azocie lub tlenie [113].

Porównanie granic wykrywalności dla wybranych pierwiastków uzyskiwanych przy użyciu wybranych technik analitycznej spektrometrii atomowej zestawiono w Tabeli 3.

Tabela 3. Granice wykrywalności dla pierwiastków, przy zastosowaniu wybranych technik analitycznej spektrometrii atomowej

| Pierwiastek | F AAS, μg L ⁻¹ [101] | GF AAS, pg [114] | ICP OES, μg L ⁻¹ [114] | MIP OES, μg L ⁻¹ [101] | ICP-MS, μg L ⁻¹ [115] |
|-------------|---------------------------------------|---------------------|--------------------------------------|---|--|
| As | 350 | 20 | 12 | 180 [117] | 0,07 |
| Cd | 0,7 | 0,3 | 0,2 | 1,4 | 0,03 |
| Co | 1,9 | 1 | 0,3 | 1,44 [118] | 0,005 |
| Cr | 1,4 | 3 | 0,1 | 0,4 | 0,03 |
| Mn | 1,2 | 1 | 0,02 | 0,25 | 0,05 |
| Ni | 6 | 10 | 0,4 | 1,3 | 0,09 |
| Pb | 12 | 5 | 1 | 2,1 | 0,05 |
| Sb | 23 | 20 | 3 | 75 [117] | 0,007 |
| Se | 150 | 20 | 4 | 100 [117] | 0,15 |
| Sn | 110 | 20 | 0,06 [116] | 7,71 [119] | 0,01 |
| Tl | 7 | 10 | 2 | 5 [120] | 0,037 |
| Zn | 1,1 | 1 | 0,09 | 2,8 | [121] 0,02 |

2.3.4.3. Możliwości analityczne plazmy mikrofalowej

W plazmie MIP można wzbudzać i oznaczać teoretycznie wszystkie pierwiastki układu okresowego, jednak w praktyce na efektywność oznaczania danego pierwiastka, w danych warunkach, ma wpływ wiele czynników: skład badanej próbki (efekty matrycowe), rodzaj stosowanego gazu, wybrana długość fali dla oznaczanego pierwiastka, ciśnienie i prędkość przepływu gazu roboczego, moc mikrofalowa, sposób wprowadzania próbki oraz typ palnika.

Jak już wspomniano, wyładowanie MIP można otrzymać stosując różne gazy takie jak N_2 , O_2 , powietrze, CO_2 , zarówno przy ciśnieniu atmosferycznym, jak i obniżonym, jednak do celów analitycznych zazwyczaj używa się argonu, helu lub azotu [89]. Rodzaj zastosowanego gazu wpływa na właściwości wyładowania plazmowego. Helowa plazma MIP jest plazmą dyfuzyjną, stabilną przestrzennie, o niskim tle. Wypełnia ona całą objętość palnika, jednocześnie nie styka się ze ściankami palnika. Ze względu na wyższy potencjał wzbudzenia helu, jest ona odpowiednia do wzbudzenia niemetali i halogenków [122].

Podobnie do helu, azotowa plazma mikrofalowa wypełnia całą przestrzeń rury wyładowczej, choć podtrzymanie wyładowania wymaga w tym przypadku większej mocy mikrofal. Wystarczająco wysokie przewodnictwo cieplne umożliwia maksymalny transfer energii z plazmy do próbki oraz zapobiega nierównomiernemu ogrzewaniu się. Z kolei plazma argonowa charakteryzuje się wysokim tłem oraz ograniczonymi rozmiarami tj. wypełnia tylko część palnika i ma kształt cienkiej igły. Plazma argonowa jest mniej stabilna od plazmy helowej i ma tendencje do przywierania do ścianek palnika, często powodując jego uszkodzenie. Optymalne z analitycznego punktu widzenia jest wytworzenie toroidalnej plazmy argonowej, w której obszar o wysokiej temperaturze otacza pierścieniem (toroid) chłodniejszy obszar, przez który wprowadzana jest próbka. Plazma argonowa jest odpowiednia do oznaczania większości pierwiastków układu okresowego, w szczególności metali [89].

2.4. Systemy wprowadzania próbek w analitycznej spektrometrii atomowej

Rozwój instrumentarium analitycznego umożliwia uzyskanie coraz lepszych parametrów analitycznych, takich jak granica wykrywalności i precyzja. Jednak głównym ograniczeniem spektrometrii atomowej wciąż pozostaje system wprowadzania próbek, określany w literaturze jako „pięta Achillesowa spektroskopii atomowej” [123]. Zadaniem systemu wprowadzania jest efektywne i powtarzalne dostarczenie próbki do źródła atomizacji/wzbudzenia/ionizacji, bez występowania efektu pamięci i efektów matrycowych. Ponadto, musi uwzględniać stan skupienia próbki, jej dostępność, sposób atomizacji/wzbudzenia oraz zakładane parametry metody analitycznej. Spełnienie tych wszystkich warunków jest niemożliwe do spełnienia, dlatego też stosuje się rozwiązania kompromisowe [124].

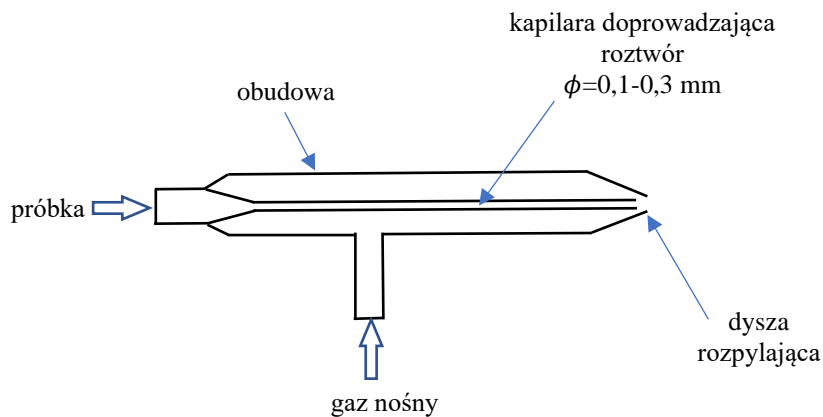
Wprowadzanie próbki w technikach plazmowych można zrealizować poprzez bezpośrednie wprowadzenie roztworu do źródła atomizacji/wzbudzenia/ionizacji (np. przez rozpylanie) lub poprzez przeprowadzenie próbki/oznaczanych składników w formę lotną, poprzedzające etap atomizacji/wzbudzenia (techniki łączone) [125].

2.4.1. Rozpylacze pneumatyczne

W technikach analitycznej spektrometrii atomowej najczęściej wykorzystuje się próbki roztworowe głównie ze względu na ich homogeniczność oraz możliwość wpływania na skład np. poprzez dodatek kwasów, modyfikatorów itp. Z uwagi na fakt, że czas przebywania próbki w komorze pomiarowej, w przypadku większości technik instrumentalnych wynosi tylko kilka milisekund, konieczne jest maksymalne rozproszenie próbki w całej objętości wyładowania. Najprostszym sposobem jest przekształcenie próbki ciekłej w stan aerozolu, otrzymanego w wyniku konwersji roztworu przy użyciu energii kinetycznej strumienia przepływającego gazu, za pomocą rozpylacza. Wymagania stawiane rozpylaczom, takie jak: prosta i wytrzymała konstrukcja, zdolność do efektywnego wytwarzania aerozolu o jak najmniejszym rozkładzie średnicy kropeł, bierność chemiczna; umiejętność rozpylania próbek o różnych parametrach fizykochemicznych (lepkość, gęstość, napięcie powierzchniowe), doprowadziły do powstania wielu rozwiązań konstrukcyjnych [126].

CZEŚĆ LITERATUROWA

Najczęściej stosowane są układy złożone z rozpylacza pneumatycznego (PN, ang. *pneumatic nebulizer*) i komory mgielnej. Podstawową odmianą jest rozpylacz koncentryczny Meinharda (Rysunek 8.).



Rysunek 8. Rozpylacz koncentryczny Meinharda, na podstawie [124].

Siłą napędową procesu tworzenia aerozolu jest gradient ciśnienia gazu. Strumień gazu o dużej prędkości przepływając w przestrzeni między kapilarą wewnętrzną, a obudową, tworzy u wylotu dyszy podciśnienie zasysające próbkę (efekt Venturiego). Parametry pracy sprawiają, że rozpylacze Meinharda są stosowane dla próbek ciekłych, niezawierających cząstek stałych i/lub o niskim zasoleniu oraz w sytuacji, gdy objętość próbki nie jest ograniczona. Nieskomplikowana konstrukcja i prosta zasada działania sprawiła, że stał się on rozpylaczem porównawczym w testach nowych konstrukcji [127].

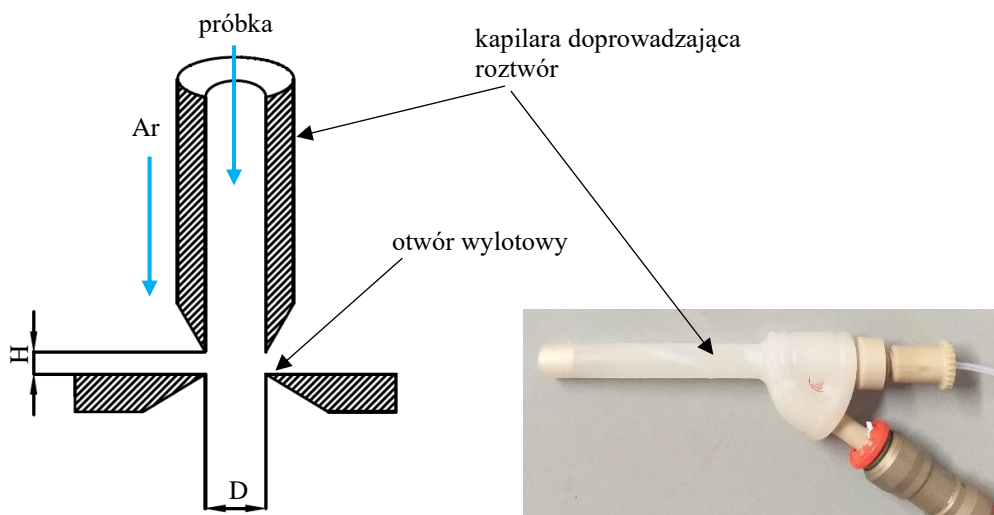
Wprowadzanie roztworów wysoce zasolonych (powyżej kilku procent) lub zawierających cząstki stałe jest realizowane przez zastosowanie tzw. pneumatycznych rozpylaczy niekoncentrycznych, jak np. rozpylacz Babingtona. Konstrukcje tego typu składają się z dwu oddzielnych kapilar doprowadzających próbkę i gaz, umieszczonych wewnątrz obudowy rozpylacza. Kontakt roztworu próbki i gazu zachodzi u wylotu dyszy rozpylającej. Z górnej kapilary spływa roztwór, a gaz wydostający się z dolnej kapilary porywa strumień cieczy, tworząc aerozol.

Niezwykle istotnym parametrem, charakteryzującym każdy system wprowadzania jest efektywność tworzenia aerozolu trzeciorzędowego (docierającego do plazmy). Konwencjonalne układy charakteryzują się wydajnością na poziomie kilku procent przy jednoczesnym zużyciu próbki do kilku mL min^{-1} .

2.4.1.1. Mikrorozpylacze pneumatyczne

Analiza próbek o objętości mniejszej niż 1 mL, może stanowić poważne wyzwanie w przypadku braku odpowiedniego systemu wprowadzania. Rozcieńczanie próbki jest czasem niemożliwe, ponieważ mogłoby to zmniejszyć stężenie oznaczanego składnika poniżej LOD. W związku z tym, w ciągu ostatnich lat zmodyfikowano konstrukcję rozpylaczy do pracy z mikroobjętościami próbek (tzw. mikrorozpylacze) lub nawet nanoobjętościami (tzw. nanorozpylacze) [127,128]. Nowe rozwiązania pozwalają na wytwarzanie aerozolu trzeciorzędowego, z wydajnością sięgającą kilkudziesięciu procent [129]. Stosowane przepływy roztworu nie powodują obciążenia plazmy nadmiarem rozpuszczalnika, znacząco poprawiając w ten sposób warunki wzbudzenia. Ponadto wiele interferencji spowodowanych obecnością rozpuszczalnika organicznego mogą być zredukowane poprzez niższe prędkości przepływu próbki.

Obecnie istnieje wiele rozwiązań konstrukcyjnych. Większość komercyjnie dostępnych spektrometrów wyposażonych jest w mikrorozpylacz o przepływie burzliwym (FBN, ang. *flow blurring nebulizer*) (Rysunek 9.), znany pod nazwą handlową jako *One Neb* [130,131].



Rysunek 9. Konstrukcja mikrorozpylacza o przepływie burzliwym FBN, na podstawie [132].

Zasadniczą częścią rozpylacza, jest dysza wylotowa. Kapilara dozująca roztwór, ucięta przy wylocie pod kątem 60° i otwór wylotowy mają taką samą średnicę. Parametrem charakteryzującym FBN jest stosunek odległości kapilary od otworu wylotowego do średnicy otworu wylotowego, opisany jako parametr geometryczny $\psi = H/D$,

wynoszący $< 0,25$. Przepływający w przestrzeni między kapilarą argon, u wylotu dyszy, zmienia orientację z osiowej na radialną. Wówczas między końcem kapilary i otworem wylotowym pojawia się punkt stagnacji, a część gazu przepływa w górę do przewodu doprowadzającego próbkę i miesza się turbulentnie z napływającą cieczą [132].

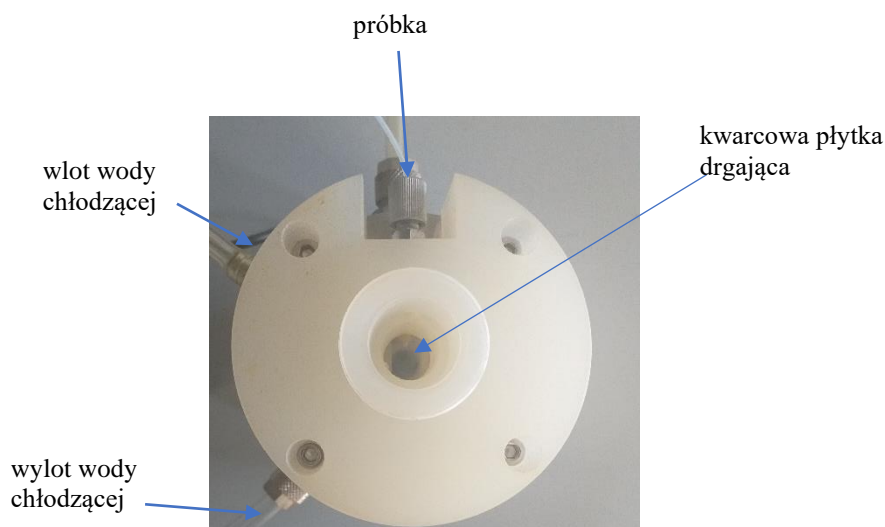
Wśród mikrorozpylaczy pneumatycznych konstrukcją wyróżnia się tzw. D-DIHEN (ang. *demountable direct injection high efficiency nebulizer*) (Rysunek 10.), wyposażony w kapilarę z topionej krzemionki, o średnicy wewnętrznej $40\ \mu\text{m}$. Takie rozwiązanie umożliwia bezpośrednie wprowadzenie aerozolu do źródła wzbudzenia, bez konieczności stosowania komory mgielnej, co znacząco poprawia efektywność wprowadzania aerozolu i skraca czas wymywania. Zastosowanie D-DIHEN umożliwia obniżenie LOD nawet 10-krotnie w porównaniu z rozpylaczem Meinharda [133]. Przydatność urządzenia wykazali m.in. Matusiewicz i Ślachciński, stosując mikrorozpylacz jako łącznik elektroforezy kapilarnej (CE) i techniki MIP OES podczas analizy specjacyjnej jonów miedzi [134].



Rysunek 10. Mikrorozpylacz D-DIHEN wraz z dyszą wylotową (z prawej).

2.4.2. Mikrorozpylacze ultradźwiękowe

Alternatywnym sposobem zwiększenia efektywności rozpylania/wprowadzania próbki w technikach spektrometrii atomowej jest zastosowanie mikrorozpylaczy ultradźwiękowych (USN, ang. *ultrasonic nebulizer*) (Rysunek 11.).



Rysunek 11. Mikrorozpylacz ultradźwiękowy.

Siłą napędową procesu tworzenia aerozolu są drgania płytki piezoelektrycznej, wywoływane przez wysokiej częstotliwości generator rezonansowy (100 kHz do 10 MHz). Drgania kryształu są przekazywane do próbki ciekłej, w wyniku czego tworzy się aerozol, który następnie transportowany jest w strumieniu gazu nośnego (Ar) do obszaru wyładowania. Ponieważ duża część energii akustycznej ulega przemianie w ciepło, przetwornik wymaga chłodzenia powietrzem lub wodą. Zastosowanie energii ultradźwiękowej sprawia, że urządzenia tego typu wytwarzają aerozol o średnim rozkładzie średnicy kropeł nieprzekraczającym kilku μm , przy natężeniu przepływu próbki na poziomie kilkudziesięciu $\mu\text{L min}^{-1}$. To powoduje, że można wprowadzić go praktycznie bez strat do źródła plazmowego, co skutkuje zwieszeniem czułości i zmniejszeniem efektów matrycowych [135].

2.4.3. Komory mgielne

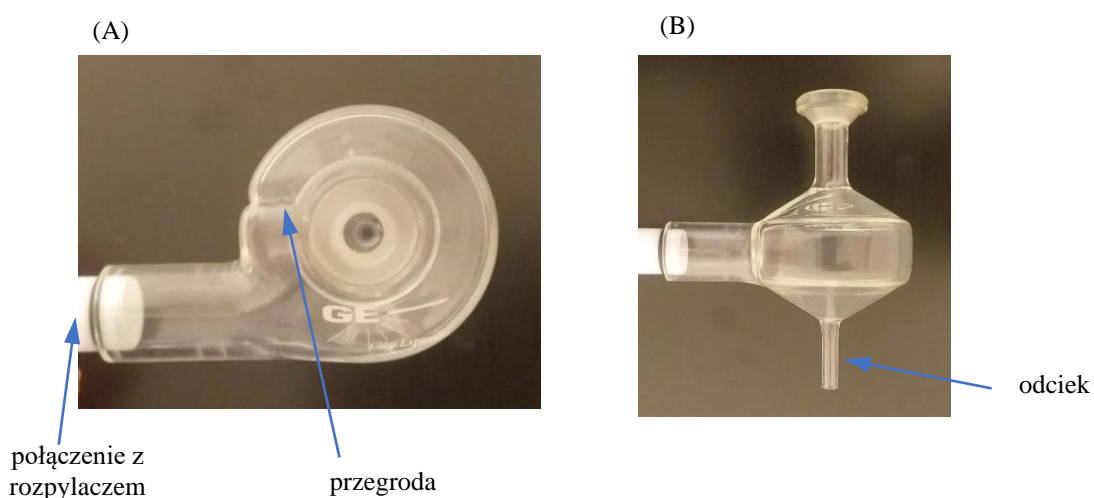
Istotną częścią systemu wprowadzania próbek jest komora mgielna (ang. *spray chamber*), której głównym zadaniem jest ujednorodnienie powstającego aerozolu oraz zredukowanie niekorzystnego zjawiska okresowych zmian w przepływie próbki (pulsacji), będącego efektem pracy pompy perystaltycznej [136]. Rozdział odbywa się

CZEŚĆ LITERATUROWA

poprzez zmianę kierunku przepływu aerozolu. Ze względu na większą masę, czyli większą bezwładność, krople o większych średnicach uderzają w ścianę komory, a następnie są odprowadzane odciekem, natomiast pozostała część rozpylonej próbki jest transportowana z gazem nośnym w kierunku źródła wyładowania. W przypadku konwencjonalnego rozpylania pneumatycznego, znaczna część aerozolu jest usuwana z komory, co znacząco obniża efektywność tworzenia aerozolu trzeciorzędowego (docierającego do palnika). Poza konstrukcją rozpylacza, na jakość powstającego aerozolu mają wpływ także procesy zachodzące w komorze mgielnej, takie jak koagulacja lub koalescencja kropeł [137].

Idealna komora mgielna powinna charakteryzować się minimalną objętością martwą, pozwalając tym samym na zredukowanie efektu pamięci; posiadać dużą powierzchnię do wywołania kolizji większych kropeł oraz możliwie szybko usuwać skondensowane krople [137].

Istnieje wiele rozwiązań konstrukcyjnych tego typu urządzeń. Jedną z najczęściej stosowanych jest cyklonowa komora mgielna (Rysunek 12.).



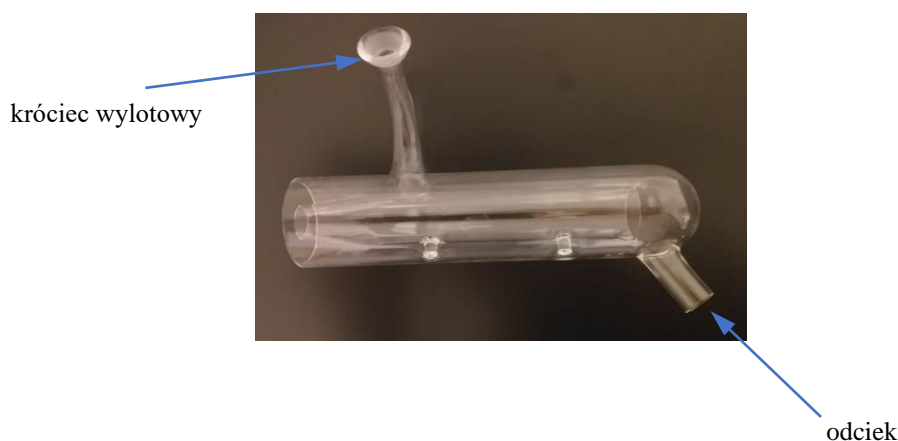
Rysunek 12. Cyklonowa komora mgielna: (A) widok z góry, (B) widok z boku.

Zasada działania opiera się na zastosowaniu siły odśrodkowej. Aerozol jest wprowadzany stycznie do komory, gdzie uderza w ścianę zlokalizowaną naprzeciwko dyszy wylotowej rozpylacza, w następstwie czego większe krople są rozbijane. Ruch wirowy powoduje, że aerozol porusza się w dół komory (zorientowany blisko ścian komory), a następnie

CZEŚĆ LITERATUROWA

kieruje się w kierunku wylotu (po zorientowaniu we wnętrzu komory). W nowszych rozwiązaniach, efekt ten jest wzmocniony przez wyposażenie komory w przegrodę. Krople, o większych średnicach, które nie uległy rozbiciu są usuwane króćcem zamontowanym u dołu komory.

Rozwiązaniem pozwalającym bardzo skutecznie oddzielić krople o średnicach poniżej 10 μm od pozostałej części aerozolu jest komora mgielna Scotta (Rysunek 13.).



Rysunek 13. Komora mgielna typu Scotta.

Nazywana też komorą mgielną podwójnego przejścia (ang. *double-pass*), składa się z dwóch szklanych rur ułożonych względem siebie koncentrycznie. Rurka wewnętrzna, do której dostaje się aerozol pierwszorzędowy pełni rolę ściany, o którą rozbijają się większe krople. W wyniku zmiany kierunku przepływu są one usuwane króćcem zamontowanym po przeciwnej stronie wlotu komory. Pozostała część aerozolu jest transportowana w strumieniu gazu obojętnego w kierunku króćca wylotowego. Urządzenie jest bardzo efektywne w minimalizowaniu pulsacji i fluktuacji aerozolu, jednak charakteryzuje się dużą objętością martwą, co znacząco wydłuża czas wymywania [137].

Innym rozwiązaniem jest komora mgielna pojedynczego przejścia (ang. *single-pass*) z kulką zderzeniową (tzw. *impact bead*) (Rysunek 14.).



Rysunek 14. Komora mgielna z kulką zderzeniową.

Urządzenie posiada szklaną kulkę zderzeniową, zamontowaną wewnątrz, powodującą dodatkowe frakcjonowanie aerozolu. Jednak znaczne zmniejszenie powierzchni czynnej, w porównaniu z komorą Scotta sprawia, że jest ona mniej efektywna w filtrowaniu aerozolu. To może wpływać na stabilność wyładowania i w efekcie skutkować brakiem powtarzalności wyników. W związku z tym komora ta jest bardziej odpowiednia podczas pracy z bardziej wydajnymi rozpylaczami [137].

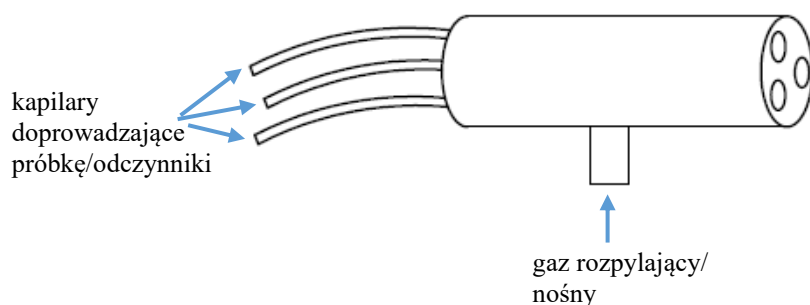
2.4.4. Wielokanałowe systemy wprowadzania

Istotnym krokiem w kierunku poszerzenia możliwości analitycznych technik analitycznej spektrometrii atomowej stało się opracowanie wielokanałowych systemów wprowadzania [138]. Modyfikacja konwencjonalnych, jednokanałowych rozpylaczy polegająca na dodaniu kolejnych kapilar, umożliwia wprowadzanie oddzielnymi strumieniami roztworu próbki oraz innych odczynników np. wzorca wewnętrznego.

Zaletą wielokanałowych systemów wprowadzania jest także możliwość zastosowania ich do przeprowadzenia chemicznego generowania par (CVG, ang. *chemical vapor generation*) w trybie ciągłym, dla pierwiastków tworzących lotne związki z wodorem. Proces polegający na reakcji metalu z tetrahydroboranem sodu lub potasu, w środowisku silnego kwasu mineralnego (np. HCl) pozwala na efektywne wydzielenie wybranych składników z próbki poprzez przeprowadzenie ich do formy gazowej i wprowadzenie do źródła atomizacji/wzbudzenia/ionizacji.

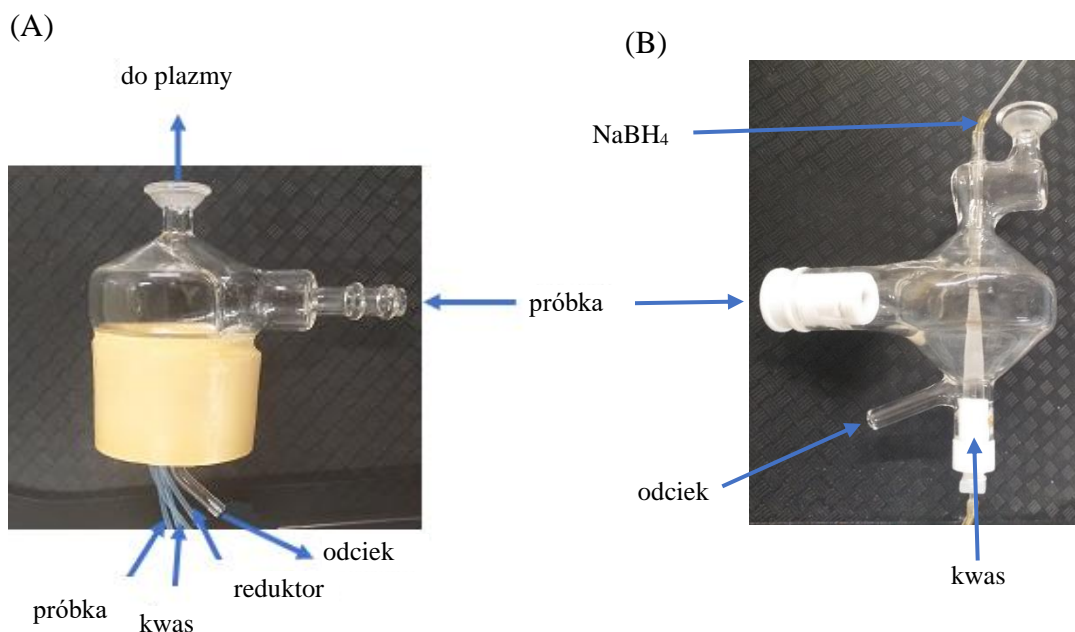
CZĘŚĆ LITERATUROWA

Pojawiło się wiele rozwiązań wyposażonych w dodatkowe kapilary. Pierwsza wersja wielokanałowego rozpylacza, zaproponowana przez zespół Canalsa, składała się z dwu rozpylaczy FBN zamocowanych w zewnętrznej obudowie [139]. Dalsze prace nad konstrukcją doprowadziły do powstania trójkanałowej wersji rozpylacza pneumatycznego, wyposażonego w trzy niezależne kapilary (FBMN, ang. *flow blurring multinebulizer*) (Rysunek 15.), znanego obecnie pod nazwą handlową jako *MultiNeb* [140].



Rysunek 15. Trójkanałowy rozpylacz pneumatyczny, na podstawie [141].

Uniwersalność rozpylania pneumatycznego oraz zalety CVG, takie jak znaczący wzrost efektywności wprowadzania składników oznaczanych do źródła wzbudzenia lub zredukowanie efektu pamięci, przyczyniły się do opracowania wielu modyfikacji układów rozpylacz/komora mgielna [142]. Spośród wielu rozwiązań, przełomem stało się opracowanie systemów wielokanałowych, takich jak komora mgielna: CMA (ang. *concomitant metals analyzer*) oraz MSIS (ang. *multi-mode sample introduction system*) (Rysunek 16.). Takie układy pozwalają na wprowadzenie rozpylonej próbki i/lub konwersję analitów w formę lotną, w efekcie czego analiza staje się szybsza, prostsza, tańsza i mniej obciążona błędami [143].

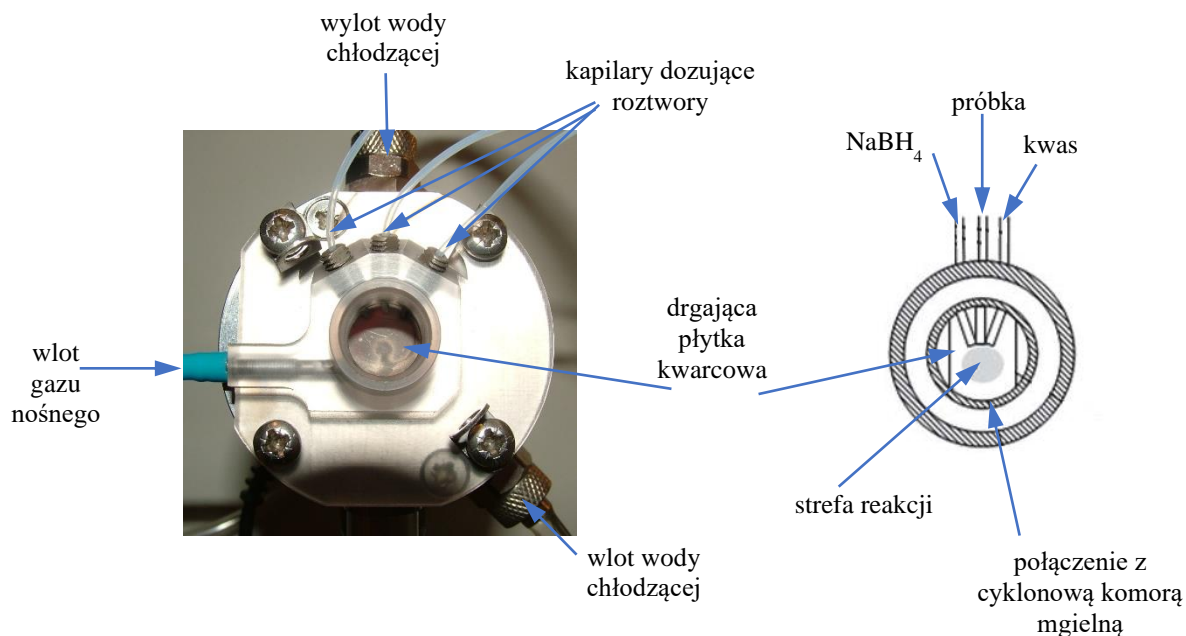


Rysunek 16. Komory mgielne: (A) CMA, (B) MSIS.

W komorze CMA próbkę wprowadza się za pomocą rozpylacza jak i teflonowego wężyka do strefy generowania, znajdującej się w dolnej części komory. Osobnymi kapilarami dostarczany jest roztwór kwasu i reduktora. Natomiast w komorze MSIS reakcja przebiega pomiędzy dwiema kapilarami umieszczonymi centralnie, do których wprowadza się zakwaszoną próbkę i odczynnik redukujący. Wykazano, że zastosowanie komory CMA do jednoczesnego generowania par i rozpylania roztworu, wpływa na gęstość elektronową w plazmie ICP, co skutkuje lepszymi warunkami wzbudzenia, w porównaniu z rozpylaniem pneumatycznym [144]. Matusiewicz i Ślachciński porównali obie komory pod kątem możliwości jednoczesnego oznaczania metali tworzących wodorki/pary: As, Bi, Ge, Hg, Sb, Se, Sn oraz pierwiastków, które tych form nie tworzą (Ca, Fe, Mg, Mn, Zn) w próbkach zawiesin [143]. Interesującym rozwiązaniem jest zastosowanie komory MSIS, jako łącznika ICP/MIP OES oraz HPLC [145–147].

Znaczną poprawę efektywności konwersji składników próbki w lotne formy można uzyskać łącząc CVG z generatorem ultradźwiękowym. W tym celu zaproponowano szereg modyfikacji polegających na wyposażeniu mikrorozpylacza ultradźwiękowego w dodatkowe kapilary, umożliwiając przeprowadzenie reakcji tworzenia wodorków/par, bezpośrednio na drgającej płycie kwarcowej urządzenia (Rysunek 17.) [148–151].

Generator ultradźwiękowy połączono także z komorą MSIS, do jednoczesnego wprowadzania par/aerozolu i oznaczania składników wodorkotwórczych oraz tych form nietworzących przy użyciu techniki MIP OES [152].



Rysunek 17. Wielokanałowy ultradźwiękowy generator par, na podstawie [150].

2.4.5. Ablacja laserowa

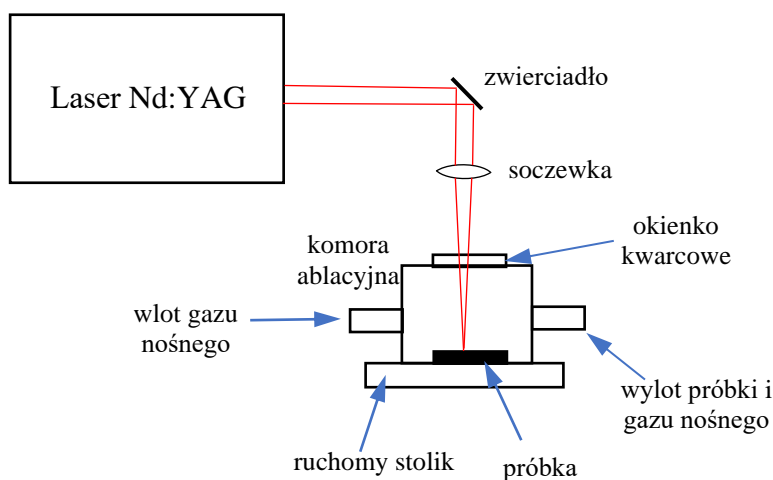
Oznaczanie pierwiastków przy użyciu technik analitycznej spektrometrii atomowej z reguły wymaga dostarczenia do komory pomiarowej próbki w formie roztworu. W związku z czym oznaczanie składników w materiałach stałych jest związane z przeprowadzeniem do roztworu z użyciem stężonych odczynników, co może powodować straty oznaczanych składników i/lub ryzyko zanieczyszczenia próbki oraz wydłużenie czasu analizy. Z tych powodów, możliwość bezpośredniej analizy próbek stałych jest dobrą alternatywą. Jednym z rozwiązań jest odparowanie próbki z zastosowaniem promieniowania laserowego (LA, *laser ablation*) [153].

Pierwsze próby sprzężenia odparowania laserowego z technikami plazmowymi podjął Thompson na początku lat 80-tych [154]. W 1985 roku Gray z powodzeniem oznaczył metale ciężkie oraz izotopy ołowiu przy użyciu techniki LA-ICP-MS [155]. Od tego czasu technika ta stała się podstawowym narzędziem stosowanym do nieniszczącej

CZĘŚĆ LITERATUROWA

analizy ciał stałych, a w 1990 roku na rynku pojawiła się komercyjna wersja tego urządzenia [156,157].

Ablacja laserowa zaliczana jest do technik nieniszczących. Polega na nakierowaniu na próbkę stałą lub odpowiednio przygotowany proszek (poprzez sprasowanie ciśnieniowe), umieszczoną w komorze ablacyjnej, promienia lasera i skupieniu go na powierzchni kilku mm^2 (Rysunek 18.). W wyniku oddziaływania krótkotrwałych impulsów o wysokim natężeniu w zakresie 10^8 – 10^{13} W cm^2 z próbką następuje absorpcja energii prowadząca do zmiany poprzez konwersję wewnętrzną, w energię oscylacyjną i kinetyczną. Taki proces, nazwany akcją laserową, prowadzi do zerwania wiązań chemicznych i stopniowe oderwanie z powierzchni próbki stałej materii w postaci cząsteczek, atomów, jonów, elektronów i klasterów. Następnie usunięta z powierzchni próbki materia jest transportowana do źródła atomizacji/wzbudzenia/ionizacji w strumieniu obojętnego gazu nośnego [158]. Takie rozwiązanie nie wymusza stosowania komory mgielnej, co dodatkowo redukuje efekty pamięci.



Rysunek 18. Schemat budowy systemu do ablacji laserowej.

Parametry pracy lasera, takie jak: długość fali, moc, szerokość wiązki laserowej, czas trwania impulsu mają istotny wpływ na ilość i jakość odparowanego materiału. Ze względu na ośrodek czynny w systemach LA, dostępnych jest wiele rodzajów tych urządzeń. Obecnie jednak najpowszechniej stosowane są lasery na bazie ciała stałego,

CZEŚĆ LITERATUROWA

składające się z jonów Nd^{3+} , stanowiących domieszkę w granacie glinowo-ityrowym (Nd:YAG, ang. *neodymium-doped yttrium aluminum garnet*), wytwarzający kilka długości fal w zakresie od 193-1064 nm [159]. Krótsze długości fal (zakres UV, ang. *ultraviolet*) charakteryzują się energią fotonów wynoszącą 6,4 eV, zaś promieniowanie z zakresu podczerwieni dostarcza 1,16 eV energii. Dla większości materiałów energia wiązania wynosi kilka eV, w związku z czym proces ablacji, przy zastosowaniu dłuższych długości fal, jest ściśle związany ze składem próbki. Promieniowanie z zakresu UV sprzyja nietermicznym mechanizmom ablacji oraz obniża ryzyko frakcjonowania (zjawisko wzbogacania aerozolu próbki w składniki bardziej lotne, skutkujące różnicą w składzie aerozolu docierającego do plazmy w porównaniu z materiałem bezpośrednio po odparowaniu). Obecnie najczęściej stosuje się lasery generujące promieniowanie o długości 266 nm [157]. Promieniowanie z zakresu UV skutkuje uzyskaniem aerozolu/cząstek stałych o mniejszych średnicach, które łatwiej przetransportować do plazmy, w porównaniu do fal dłuższych, [160].

Równie istotnym parametrem jest czas trwania impulsu. Lasery neodymowe mogą pracować w pojedynczym (*q-switched*) lub ciągłym trybie pracy (*free running*) uzyskując energię wiązki rzędu kilkuset mJ. W pierwszym przypadku czas ten jest rzędu kilku ns, a w drugim około 150 ms. Ma to swoje implikacje w otrzymywaniu różnych kraterów na powierzchni próbki bądź materiału, pojawieniu się plazmy na jej powierzchni czy też otrzymywaniu wyemitowanych cząstek bądź molekuł i ich stopnia jonizacji. Wprowadzenie laserów femtosekundowych (o impulsie trwającym od kilku do kilkudziesięciu fs) pozwala na ograniczenie niepożądanych efektów termicznych w stosunku do laserów nanosekundowych [161]. Poprzez skrócenie czasu oddziaływania impulsu laserowego na powierzchnię ciała stałego uzyskuje się ograniczenie zjawiska frakcjonowania [157,160].

Częstotliwość uderzeń lasera oraz energia promieniowania warunkuje głębokość i profil powstającego po ablacji krateru, determinując w ten sposób intensywność sygnału analitycznego oznaczanych pierwiastków [157]. Parametry lasera wpływają również na temperaturę materiału wokół obszaru oddziaływania wiązki promieniowania i na szybkość rozproszenia energii doprowadzonej do powierzchni [158].

2.5. Metody kalibracji

Analiza ilościowa w technikach instrumentalnych jest oparta na metodach porównawczych (względnych), gdyż w tym przypadku sygnał detektora jest często sygnałem elektrycznym. Aby ustalić zależność między mierzonym sygnałem a zawartością oznaczanego składnika w próbce, powodującego powstanie sygnału, niezbędna jest procedura kalibracji, polegająca na jak najlepszym odwzorowaniu tej zależności. Najczęściej polega ona na zmierzeniu sygnału dla próbki oraz dla serii roztworów wzorcowych, zawierających oznaczane składniki. Duże znaczenie na otrzymany sygnał analityczny mają składniki matrycy (efekty matrycowe). Istnieje wiele metod kalibracji, a wybór najbardziej odpowiedniej zależy od charakteru stosowanej techniki analitycznej, rodzaju próbki i spodziewanych zawartości oznaczanych składników.

2.5.1. Metoda krzywej kalibracyjnej

Najczęściej stosowana metoda kalibracji w rutynowej analizie laboratoryjnej, polegająca na zmierzeniu intensywności sygnałów dla serii roztworów, zawierających oznaczane pierwiastki o znanym, wzrastającym stężeniu, a następnie wykreśleniu dla każdego składnika zależności $I = f(c)$ [162]. Otrzymaną wówczas funkcję liniową, opisuje równanie postaci $y = ax + b$, gdzie współczynnik nachylenia prostej (a) określa czułość metody, natomiast współczynnik b , odpowiada wartości intensywności sygnału dla ślepej próbki [163]. Metodę krzywej kalibracyjnej stosuje się w przypadku, gdy matryca próbki w niewielkim stopniu wpływa na mierzony sygnał.

2.5.2. Metoda dodatku wzorca

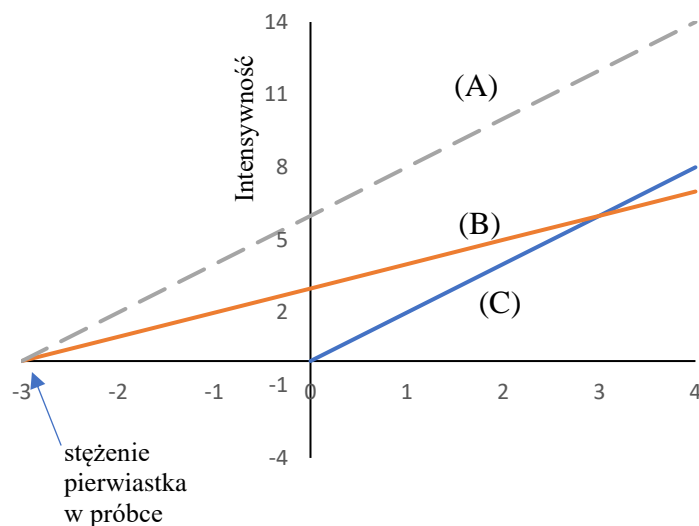
Kalibracja oparta na roztworach wzorcowych, ze względu na swoją prostotę i elastyczność, jest szeroko stosowana. Często jednak analizie poddawane są próbki o skomplikowanej matrycy, mogącej powodować interferencje. Wówczas, skutecznym

CZEŚĆ LITERATUROWA

rozwiązaniem jest zastosowanie metody dodatku wzorca (SA, ang. *standard addition*) [164]. W tym przypadku pomiar intensywności sygnału wykonuje się dla roztworu próbki oraz kilku roztworów próbki z dodatkiem oznaczanego składnika o znanym stężeniu (wzorca). Wykorzystuje się tutaj liniową zależność mierzonego sygnału od stężenia oznaczanego pierwiastka. Stężenie analitu w badanej próbce odczytuje się z odpowiedniego wykresu kalibracyjnego poprzez ekstrapolację krzywej [165]. Metoda dodatku wzorca pozwala ograniczyć wpływ matrycy na otrzymaną wartość sygnału, ponieważ wszystkie roztwory próbki (rzeczywista i z dodatkiem wzorca), charakteryzuje identyczny skład matrycy [166]. Jeśli wpływ interferencji nie występuje, wówczas krzywe otrzymane metodą krzywej kalibracyjnej oraz metodą dodatku wzorca są równoległe (Rysunek 19.).

Częstą praktyką, pozwalającą zminimalizować wpływ fluktuacji związanych z przepływem gazu, szybkością zasysania próbki, natężeniem źródła promieniowania jest stosowanie dodatku wzorca (IS, ang. *internal standard*). Metoda polega na dodaniu do wszystkich roztworów, zarówno próbek, wzorców oraz ślepej, stałej ilości składnika, zwanego wzorcem wewnętrznym i jednoczesnej rejestracji sygnału dla oznaczanego składnika (A) oraz dla IS. Taki zabieg pozwala skompensować zmiany objętości próbek i innych parametrów [164]. Następnie wykreśla się zależność intensywności sygnału od stężenia, gdzie na osi rzędnych odkłada się stosunek I_A/I_{IS} . Niekiedy dobór odpowiedniego wzorca wewnętrznego sprawia trudności, gdyż przy wyborze należy brać pod uwagę charakter oraz stężenie pierwiastków obecnych w analizowanej próbce. Aby dana substancja mogła być stosowana jako wzorzec wewnętrzny musi spełniać kilka warunków [164]: zawartość w próbce musi być przynajmniej poniżej LOD danej techniki analitycznej, pozostać bierną chemicznie wobec oznaczanego składnika oraz matrycy, właściwości fizykochemiczne powinny być podobne do właściwości analitu, linia analityczna IS powinna być zbliżona do linii oznaczanego składnika.

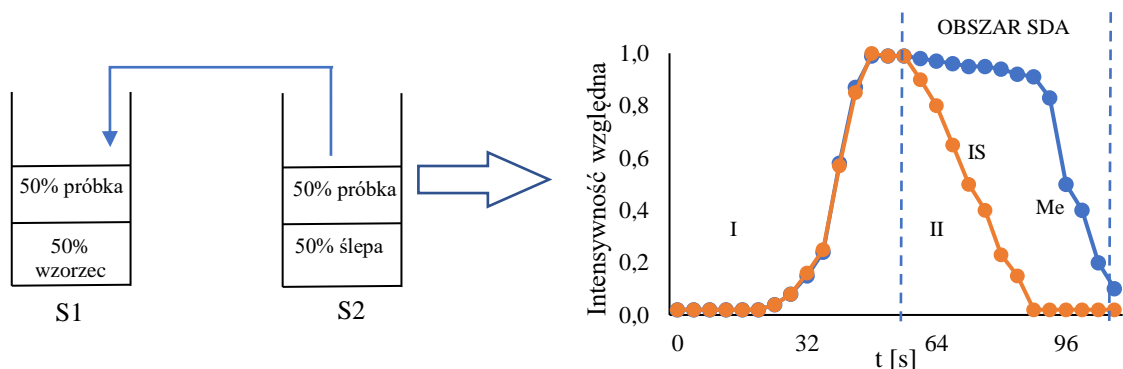
Metoda standaryzacji wewnętrznej jest zwykle realizowana z zastosowaniem zewnętrznego łącznika T lub Y, gdzie roztwór próbki jest mieszany ze wzorcem wewnętrznym przed wprowadzeniem do rozpylacza [167]. Zastosowanie systemów wielokanałowych umożliwia kontakt obu strumieni na końcu dyszy rozpylającej, co znacznie poprawia wydajność mieszania roztworów [168].



Rysunek 19. Wykresy kalibracyjne dla metody dodatku wzorca: (A) brak interferencji, (B) próbka z dodatkiem wzorca, (C) krzywa wzorcowa.

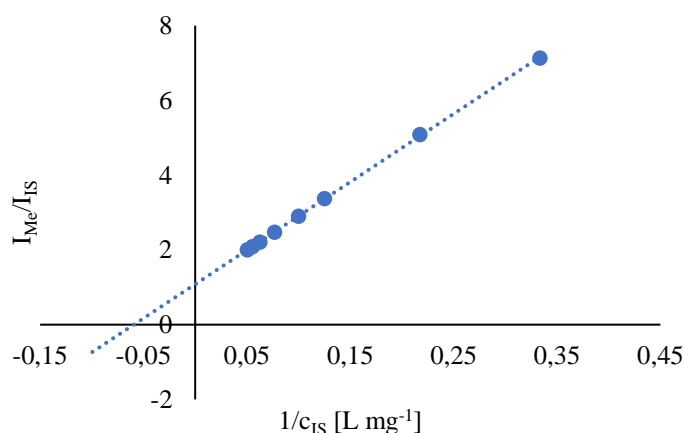
2.5.4. Rozcieńczanie wzorca w trybie ciągłym

Spośród opisanych wyżej metod kalibracji, dodatek wzorca jest najbardziej skuteczną procedurą stosowaną podczas pracy z próbkami o skomplikowanej matrycy. Charakteryzuje się jednak koniecznością przygotowania serii roztworów dla każdej próbki z osobna, co w przypadku większej liczby próbek skutkuje znacznym wydłużeniem czasu analizy. W 2015 roku zaproponowano alternatywną metodę kalibracji, znaną jako SDA (ang. *standard dilution analysis*), pozwalającą przezwyciężyć ograniczenia SA i ułatwiającą analizę próbek o złożonej matrycy [169]. Nowa strategia jest połączeniem metody standaryzacji wewnętrznej oraz dodatku wzorca i wymaga jedynie dwóch roztworów. Polega na gradientowym rozcieńczaniu wzorca w jednym pojemniku, utrzymując stałą objętość próbki podczas całego procesu kalibracji (Rysunek 20.). W praktyce pierwszy roztwór (S1) zawiera 50% objętości próbki oraz 50% wzorca (zawierającego oznaczany składnik oraz wzorzec wewnętrzny). Natomiast drugi roztwór (S2) zawiera pozostałą objętość próbki z wzorcami oraz 50% objętości ślepej próbki [170].



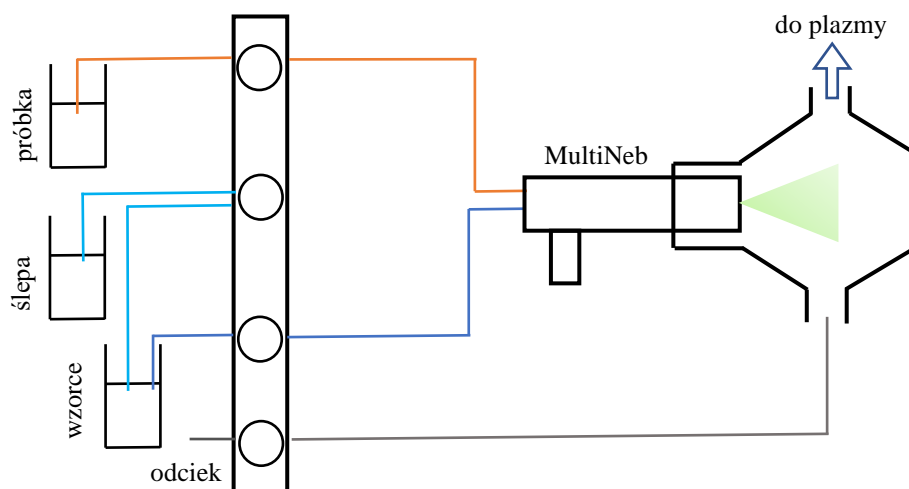
Rysunek 20. Schemat procedury SDA, na podstawie [171].

Początkowo do układu pomiarowego wprowadza się roztwór S1. Sygnały analityczne, rejestrowane są jednocześnie dla oznaczanego składnika (Me) oraz dla wzorca wewnętrznego (IS), wzrastają w czasie aż do uzyskania plateau (obszar I). Następnie do roztworu pierwszego powoli dodawany jest roztwór drugi (S2). Wówczas sygnały analityczne stopniowo spadają aż do momentu, gdy w układzie nie będzie już składników zawartych we wzorcu (obszar II). Podczas gdy wzorce są rozcieńczane, objętość próbki pozostaje stała, co skutkuje zminimalizowaniem efektów matrycowych. Krzywą kalibracyjną uzyskuje się przez wykreślenie zależności między oznaczanym składnikiem, a wzorcem wewnętrznym, w stosunku do odwrotności stężenia wzorca w obszarze rozcieńczania (Rysunek 21.).



Rysunek 21. Wykres kalibracyjny dla procedury SDA, na podstawie [171].

Nowa procedura została z powodzeniem użyta podczas oznaczania Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni oraz Pb, w kilku próbkach, techniką ICP OES. Uzyskana dokładność oraz precyzja była porównywalna, a w większości przypadków lepsza niż ta otrzymana tradycyjnymi metodami (krzywa kalibracyjna, dodatek wzorca) [169]. Możliwość zautomatyzowania procesu w jeszcze większym stopniu poprawia precyzję, gdyż warunki mieszania obu roztworów mogą być wysoce powtarzalne [172]. Garcia i wsp. zaproponowali użycie wielokanałowego rozpylacza pneumatycznego (*MultiNeb*) do mieszania obu roztworów bezpośrednio w komorze mgielnej (Rysunek 22.) [171].



Rysunek 22. Schemat kalibracji metodą SDA przy użyciu dwukanałowego rozpylacza pneumatycznego, na podstawie [171].

2.5.5. Strategie wzorcowania w technice ablacji laserowej

Analiza ilościowa w przypadku techniki odparowania laserowego jest wymagającym zadaniem, ponieważ właściwości fizykochemiczne badanej próbki oraz efekty matrycy skutkują uzyskaniem sygnałów niereprezentatywnych. Zastosowany system laserowy także wpływa na otrzymane wyniki. Naświetlanie wiązką o długości fali powyżej 266 nm powoduje, że powstający aerozol jest mniej jednorodny, co sprzyja zjawisku frakcjonowania [173]. Kalibrację najczęściej przeprowadza się z użyciem certyfikowanych wzorcach o znanych stężeniach w połączeniu ze standaryzacją wewnętrzną, która kompensuje wahania mocy lasera, różnice w grubości próbki, masę odparowanego materiału, transport oraz fluktuacje w źródle wyładowania. Dostępna

CZĘŚĆ LITERATUROWA

liczba materiałów referencyjnych do wzorcowania jest jednak niewielka, a najczęściej są to szkło, stopy metali lub ceramika [174]. Inną możliwością jest zastosowanie CRM o składzie matrycy zgodnym z badaną próbką (dopasowanie matrycy). Przeprowadza się także kalibrację opartą na roztworach wodnych. W tym celu z wzorzec rozpyła się wprost do komory ablacyjnej i wraz z odparowaną próbką całość jest transportowana w kierunku plazmy lub oba strumienie miesza się za komorą odparowania przy użyciu złącza T lub Y [175]. W przypadku analizy próbek sypkich, badany materiał suszy się i mieli, a następnie w celu ujednorodnienia miesza się z obojętnym medium, (np. celuloza) do którego dodano roztwór wzorcowy i sporządza tabletkę [176].

3. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

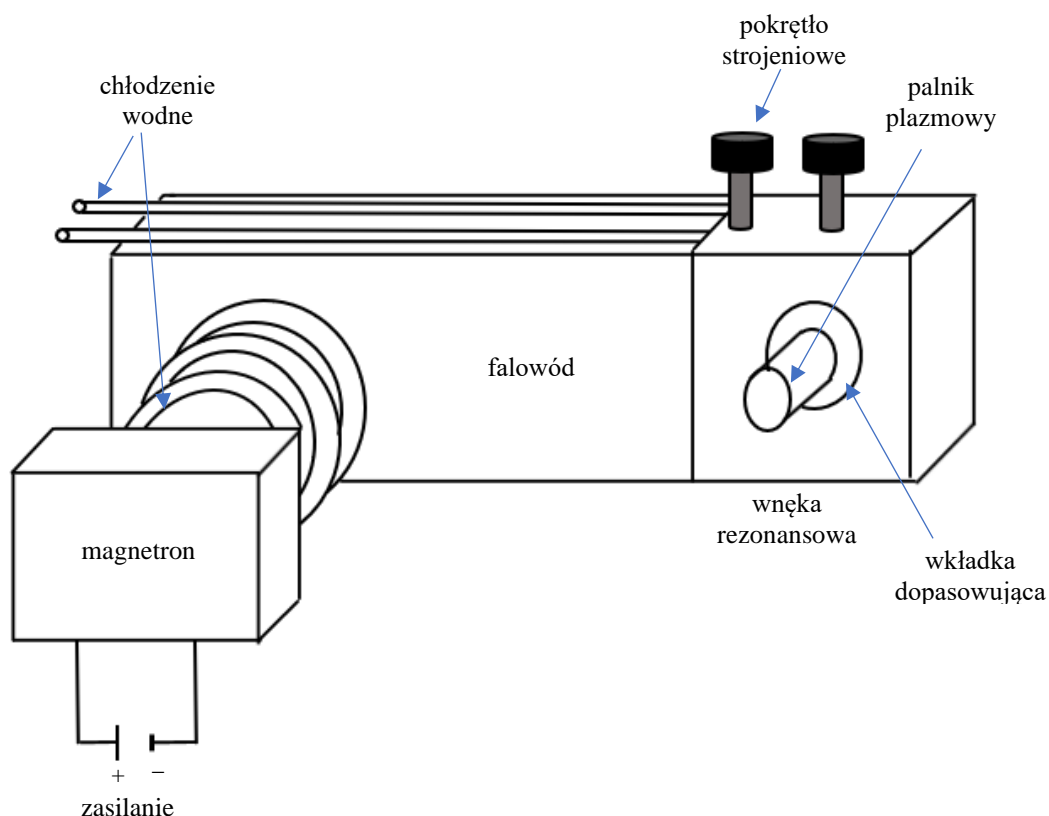
3.1. Aparatura

3.1.1. Spektrometr emisyjny MIP

Jednoczesne oznaczanie kadmu, kobaltu, chromu, ołowiu i cynku, po zaadsorbowaniu na wielościennych nanorurkach węglowych przeprowadzono, stosując spektrometr emisyjny plazmy sprzężonej indukcyjnie PLASMAQUANT 100 (Carl Zeiss, Jena, Niemcy). Urządzenie to zostało zmodyfikowane poprzez usunięcie oryginalnie zamontowanego palnika z cewką indukcyjną i przystosowane do pracy z plazmą indukowaną mikrofalowo [177]. Spektrometr MIP OES składa się ze źródła plazmy mikrofalowej, układu detekcyjnego oraz układu sterująco-kontrolnego.

Źródło wyładowania stanowi zintegrowana wnęka rezonansowa, (Plazmatronika, Wrocław) (Rysunek 23.), zamontowana na regulowanym stoliku x–y–z, umożliwiającym precyzyjne ustawienie źródła MIP względem układu optycznego spektrometru [96]. Układ charakteryzuje się rozkładem pola TE_{101} , zbliżonym do wnęki Beenakera [93]. Rezonator jest bezpośrednio sprzężony z generatorem mikrofal za pomocą falowodu. Wszystkie elementy wykonane są z brązu, pokrytego srebrem, co zapewnia wysoką przewodność i minimalizuje straty promieniowania. Wnęka wyposażona jest w dwa pokrętła strojeniowe, umożliwiające dostosowanie warunków pracy. Pierwsze stanowi indukcyjna przesłona, dzięki której możliwe jest dopasowanie wnęki do magnetronu, zaś drugie odpowiada za położenie ruchomego trzpienia, umieszczonego wewnątrz rezonatora, dzięki czemu jest możliwa zmiana częstotliwości rezonansowej. Szeroki zakres dopasowania i łatwość strojenia umożliwiają uzyskanie stabilnej plazmy, o dużej tolerancji na zmiany przepływu i skład gazu plazmowego. Dostrajanie warunków tworzenia i pracy plazmy w opisanym układzie ułatwia dodatkowo miernik mocy dostarczanej i odbitej.

Rezonator zespolono z generatorem częstotliwości mikrofalowej (2,45 GHz) o mocy maksymalnej 700 W. Generator posiada dwa systemy chłodzące: wodny (chłodzenie magnetronu) oraz powietrzny (chłodzenie zewnętrznej ścianki wnęki). Wnęka została przystosowana do pracy z palnikami o średnicy zewnętrznej od 3–15 mm, dzięki zastosowaniu wkręcanych pierścieni dopasowujących.



Rysunek 23. Schemat zintegrowanej wnęki rezonansowej, na podstawie [96].

Układ optyczny spektrometru składa się z wysokiej rozdzielczości polichromatora (siatki dyfrakcyjnej) typu *Echelle*, wyposażonego w dwanaście fotopowielaczy, dwóch zwierciadeł wklęsłych oraz pryzmatu, zamontowanych w układzie Czernego–Turnera. Przesyłanie sygnałów między siatką dyfrakcyjną, a detektorem realizowano dzięki zastosowaniu światłowodów.

Promieniowanie wyemitowane przez źródło wzbudzenia przechodząc przez szczelinę wejściową, pada na zwierciadło wklęsłe (kolimator), wytwarzając wiązkę równoległą. Następnie przechodzi przez pryzmat i trafia na siatkę dyfrakcyjną *Echelle*. Siatka razem z pryzmatem tworzy układ rozszczepiający. Rozszczepione promieniowanie jest skupiane przez drugie zwierciadło wklęsłe na masce szczelinowej, w której odpowiednim długościom fal przyporządkowano światłowody doprowadzające promieniowanie monochromatyczne do detektorów [178]. Parametry optyczne spektrometru zestawiono w Tabela 4.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Tabela 4. Parametry optyczne spektrometru PLASMAQUANT 100

| | |
|------------------------------------|------------------------------------|
| System optyczny | Czerny–Turner |
| Ogniskowa [mm] | 500 mm |
| Rozwartość optyczna | 1 : 10 |
| Nacięcia siatki [linii/mm] | 75 |
| Rozmiar siatki [mm] | 115 x 55 |
| Płaszczyzna ogniskowa [mm] | 55 x 50 |
| Szczelina wejściowa [mm] | 0,18 x 0,07 lub 0,18 x 0,03 |
| Szczelina wyjściowa [mm] | 0,20 x 0,08 lub 0,20 x 0,04 |
| Odwrotna dyspersja liniowa [nm/mm] | 0,11 przy 200 nm; 0,22 przy 400 nm |
| Rozdzielczość | 100000 |
| Szerokość spektralna [nm] | 0,008 lub 0,005 przy 200 nm |
| Zakres długości fal [nm] | 193–852 |
| Rzędy pracy | 28–123 |

Rozszczepienie promieniowania na siatce dyfrakcyjnej, zachodzi zgodnie z równaniem (2). Schemat drogi optycznej przedstawiono na Rysunek 24.

$$\frac{m \cdot \lambda}{g} = \sin \alpha + \sin \beta \quad (2)$$

gdzie:

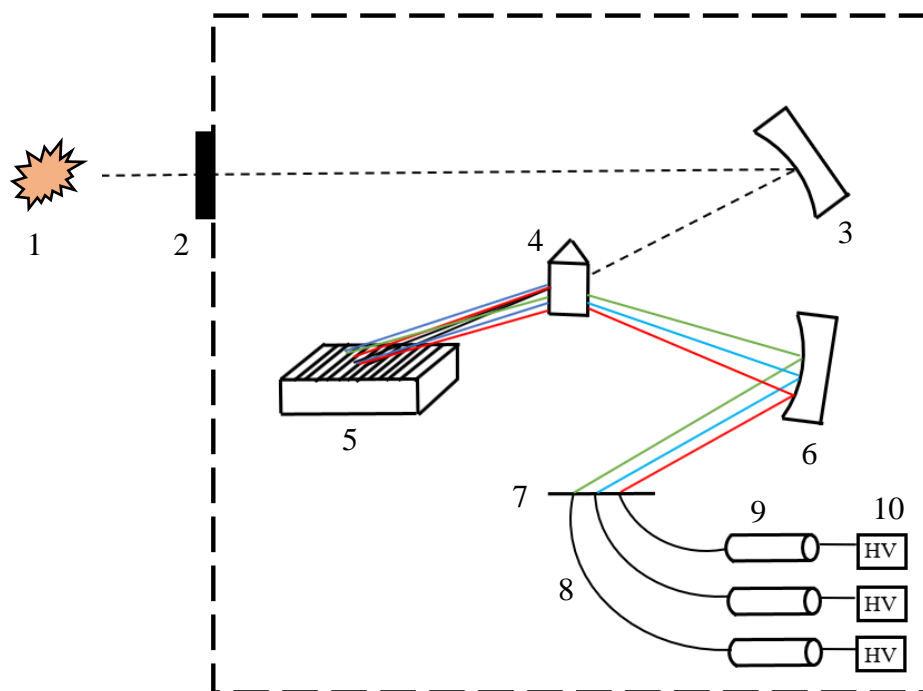
m – rząd widma

α – długość fali

g – odległość pomiędzy rysami (stała siatki)

β – kąt ugięcia

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA



- 1 – źródło promieniowania
- 2 – szczelina wejściowa
- 3 – kolimator
- 4 – pryzmat
- 5 – siatka dyfrakcyjna
- 6 – zwierciadło wklęsłe
- 7 – maska szczelinowa
- 8 – światłowody
- 9 – fotopowielacze
- 10 – wysokie napięcie

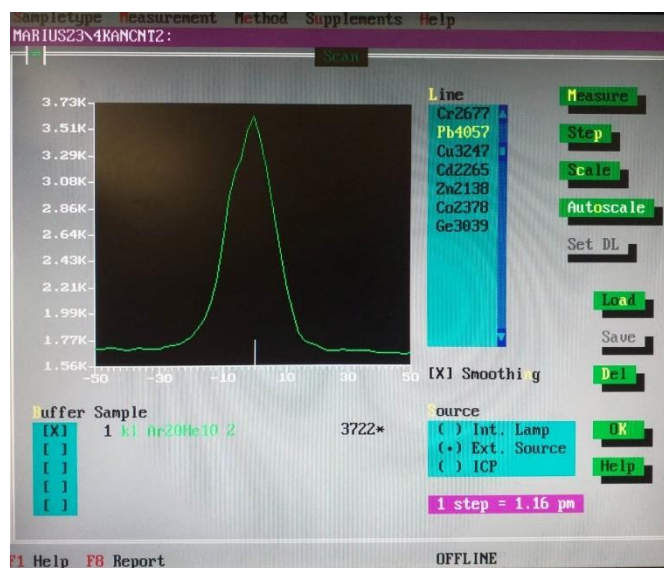
Rysunek 24. Schemat drogi optycznej spektrometru PLASMAQUANT 100, na podstawie [178].

Zastosowany spektrometr emisyjny umożliwia wybór 70 pierwiastków ze 132 liniami spektralnymi zdefiniowanymi przez producenta. Każdej linii przyporządkowany został osobny światłowód. Możliwe jest zarejestrowanie do 60 sygnałów, w trybie sekwencyjnym (5 sekwencji po 12 pomiarów), oraz jednoczesnym (12 sygnałów stałych lub zmiennych w czasie, dla różnych pierwiastków). Urządzenie daje także możliwość

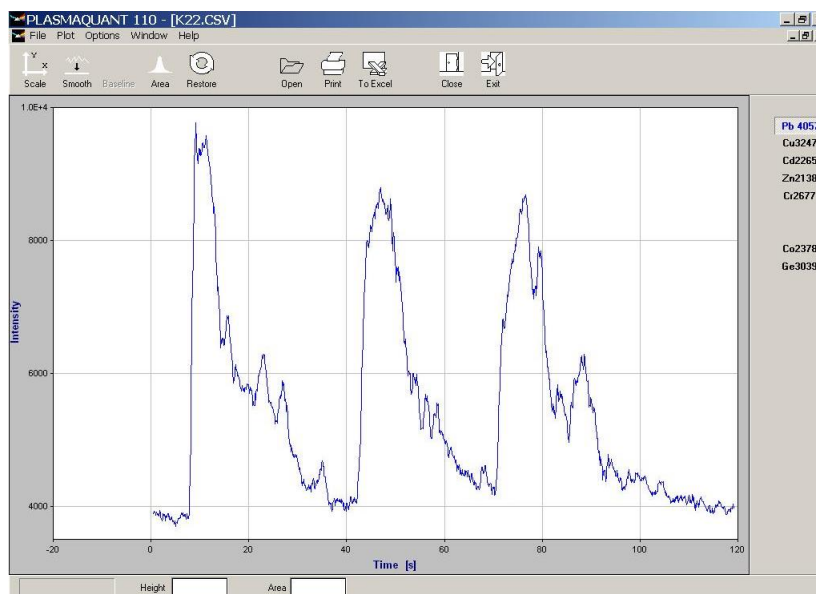
CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

dobrania dodatkowej linii spektralnej (niezdefiniowanej przez producenta) w zakresie długości fal od 193 do 852 nm.

Sterowanie pracą spektrometru realizowano za pomocą komputera stacjonarnego, wyposażonego w dwa programy. Pierwszy, o nazwie PQ, pracujący w środowisku DOS, jest oryginalnym programem sterującym spektrometrem PLASMAQUANT 100 (Rysunek 25.). Umożliwia on pomiar intensywności sygnałów emisyjnych w funkcji długości fali (w zakresie: linia analityczna pierwiastka $\pm 0,25$ nm). Natomiast drugi program PMQ, pracujący w środowisku WINDOWS, będący graficzną aplikacją programu Turbo Pascal opracowaną w Zakładzie Chemii Ogólnej i Analitycznej, jest przeznaczony do rejestrowania sygnałów zmiennych w czasie (Rysunek 26.). Ponadto program posiada funkcję automatycznego lub ręcznego wyznaczania ich wysokości i powierzchni, linii podstawowej oraz eksportu danych w formacie .csv. Zarówno program PQ, jak i PMQ, mają możliwość zapisu danych na twardym dysku.



Rysunek 25. Wygląd panelu sterującego programu PQ.



Rysunek 26. Wygląd panelu sterującego programu PMQ.

3.1.2. System wprowadzania próbek

Próbki wprowadzono do MIP w formie zawiesin nanomateriałów, za pomocą układu złożonego się z rozpylacza/mikrorozpylacza pneumatycznego lub ultradźwiękowego i komory mgielnej. Zbadano także możliwość wprowadzania próbki bezpośrednio do plazmy (z pominięciem komory mgielnej) oraz z zastosowaniem techniki ablacji laserowej.

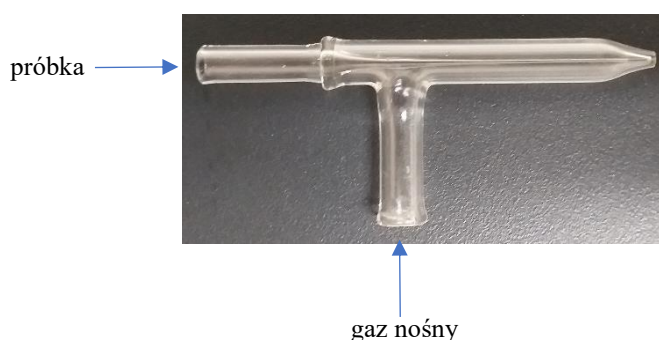
3.1.2.1. Rozpylacze pneumatyczne

Możliwość wprowadzania próbek zawiesinowych sprawdzano przy użyciu dostępnych handlowo rozpylaczy pneumatycznych (PN) różniących się konstrukcją i wymiarami:

- koncentrycznego Meinharda typ A, Meinhard, Kolorado, USA (Rysunek 27.),
- o przepływie burzliwym (ang. *flow blurring*, *One Neb*), Ingeniatics, Hiszpania (Rysunek 28.),

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

- o kanałach równoległych (ang. *parallel path*, T2002), Burgener, Kanada (Rysunek 29.),
- rozpylacza v-rowkowego (ang. *v-groove Babington-type pneumatic nebulizer*, VBPN), Nordermeer, Holandia (Rysunek 30, Rysunek 31.),
- o przepływie skupionym (ang. *flow focusing pneumatic nebulizer*, FFPN), Ingeniatrics, Hiszpania (Rysunek 32, Rysunek 33.).



Rysunek 27. Rozpylacz koncentryczny Meinharda.

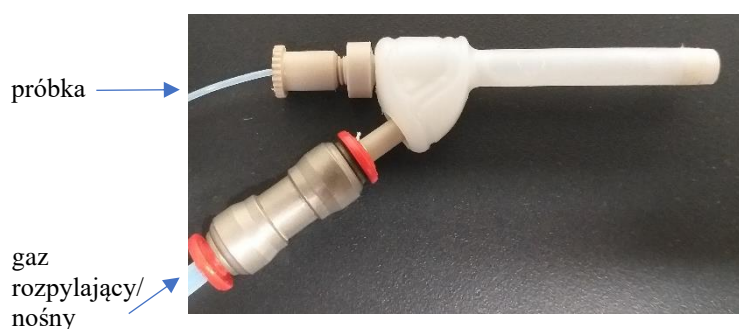
Zaprezentowany na powyższym rysunku rozpylacz pneumatyczny jest zbudowany w całości ze szkła i posiada centrycznie zorientowaną kapilarę doprowadzającą próbkę, o średnicy wewnętrznej 0,3 mm, umieszczoną wewnątrz rurki zewnętrznej, którą dostarczany jest gaz rozpylający/nośny. Istotnym elementem budowy tego urządzenia jest konstrukcja dyszy rozpylającej. Zastosowany model rozpylacza charakteryzuje się doszlifowaną dyszą. Wówczas kapilara wewnętrzna i dysza wylotowa są jednakowej długości, w efekcie czego w rozpylaczu nie występuje przestrzeń martwa. Parametry pracy urządzenia zestawiono w Tabela 5.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Tabela 5. Parametry rozpylacza Meinharda, na podstawie [179]

| | |
|---|---------------|
| Materiał | Szkło |
| Przeznaczenie | Próbki ciekłe |
| Wymiary (długość/średnica) [mm] | 65/6 |
| Odległość kapilary od otworu wylotowego [μm] | 0 |
| Średnica wewnętrzna kapilary [μm] | 300 |

Rozpylacz o przepływie burzliwym (*OneNeb*) jest wyposażony w kapilarę o średnicy wewnętrznej 500 μm , umieszczoną wewnątrz obudowy urządzenia. Średnica otworu wylotowego dyszy rozpylającej jest równa 240 μm . Odległość kapilary od wylotu dyszy rozpylającej wynosi ok. 60 μm . Do urządzenia, za pomocą oryginalnie dołączonego, wkręcanego adaptera z kopolimeru perfluoroalkoksy (PFA, ang. *perfluoroalkoxy*), podłączony jest zewnętrzny wężyk z poli(tetrafluoroetyleny) (PTFE, ang. *polytetrafluoroethylene*) o średnicy wewnętrznej 500 μm . Parametry pracy urządzenia przedstawiono w Tabeli 6.



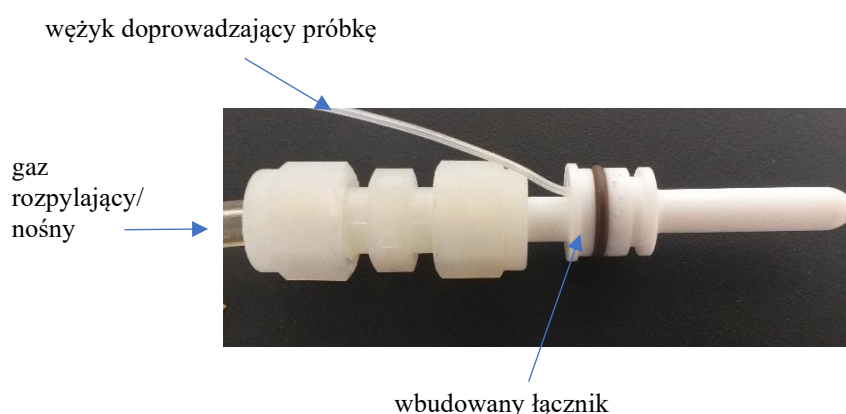
Rysunek 28. Rozpylacz o przepływie burzliwym.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Tabela 6. Parametry rozpylacza o przepływie burzliwym, na podstawie [180]

| | |
|---|----------------------------|
| Materiał | PFA, PTFE |
| Przeznaczenie | Próbki ciekłe lub zasolone |
| Wymiary (długość/średnica) [mm] | 55/6 |
| Odległość kapilary od otworu wylotowego [μm] | ~60 |
| Średnica wewnętrzna kapilary [μm] | 500 |

Sprawdzono możliwość rozpylania próbek zawiesin za pomocą rozpylacza o przepływach równoległych T2002. Urządzenie wykonane w całości z Teflonu, posiada otwór o średnicy ok. 1 mm, umożliwiający zamontowanie wewnątrz obudowy wężyka doprowadzającego próbkę i wyprowadzenie go na zewnątrz. Gaz rozpylający/nośny jest doprowadzany za pomocą węża gumowego o średnicy wewnętrznej ok. 5 mm, wsuniętego do oryginalnie dołączonego łącznika. Rozpylacz ponadto jest wyposażony we wbudowany adapter z gumowym pierścieniem uszczelniającym, umożliwiającym połączenie z komorą mgielną. Parametry pracy przedstawiono w Tabeli 7.



Rysunek 29. Rozpylacz o kanałach równoległych T2002.

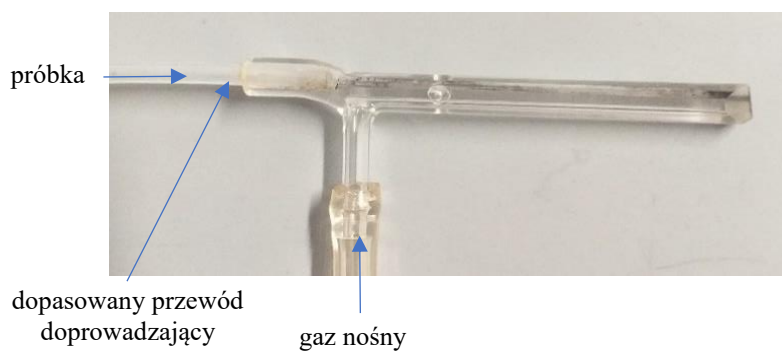
CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Tabela 7. Parametry rozpylacza o kanałach równoległych T2002

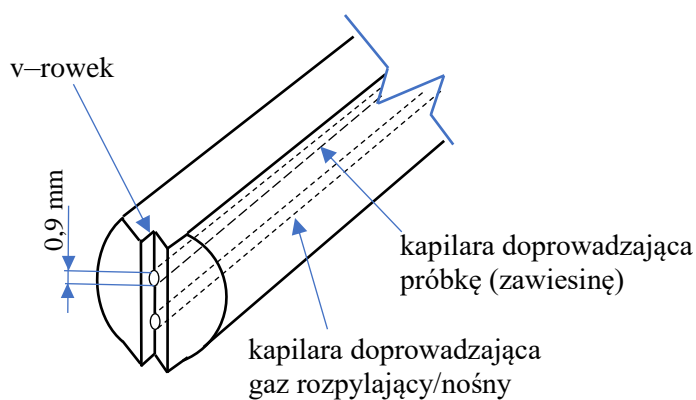
| | |
|--|----------------------------|
| Materiał | Teflon |
| Przeznaczenie | Próbki ciekłe lub zasolone |
| Wymiary (długość/średnica) [mm] | 47/6 |
| Odległość kapilary od otworu wylotowego [mm] | 1,0 |
| Średnica wewnętrzna kapilary [μm] | 500 |

Rozpylacz v-rowkowy jest wykonany ze szkła i wyposażony w dwie oddzielne kapilary. Górna, o średnicy wewnętrznej ok. 900 μm , odpowiada za dostarczanie próbki do dyszy wylotowej. Próbka spływa po centralnie zorientowanym rowku w kierunku otworu wylotowego kapilary doprowadzającej gaz, o średnicy 0,1 mm. Urządzenie przeznaczone jest do wprowadzania i rozpylania próbek o wysokim zasoleniu lub zawierających cząstki stałe. Parametry pracy zestawiono w Tabeli 8. Rozpylacz zmodyfikowano poprzez usunięcie oryginalnego teflonowego adaptera o średnicy wewnętrznej 0,8 mm i zastąpienie wężykiem z PTFE (średnica wewnętrzna 1 mm, zewnętrzna 1,7 mm). Szczelne dopasowanie wężyka do króćca wlotowego zapewniono poprzez wypolerowanie końcówki przewodu doprowadzającego. Następnie do teflonowego wężyka dołączono przewód z poli(chlorku winylu) (MS Spektrum, Polska), o tych samych wymiarach, wyposażony w blokady, umożliwiające zamontowanie na pompie perystaltycznej. Oba węże połączono ze sobą przy użyciu zewnętrznego pierścienia z PVC. Na Rysunek 31 przedstawiono budowę dyszy wylotowej.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA



Rysunek 30. Rozpylacz v-rowkowy.



Rysunek 31. Dysza wylotowa rozpylacza v-rowkowego.

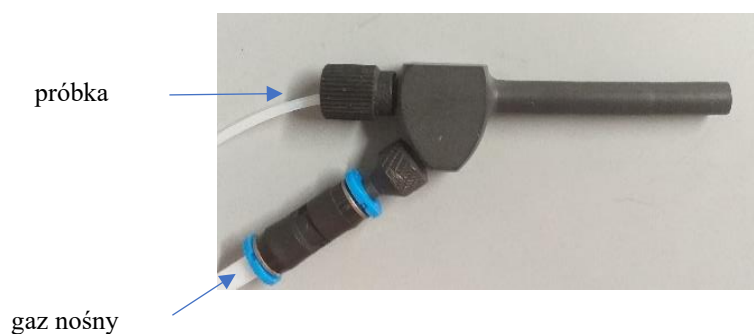
Tabela 8. Parametry rozpylacza v-rowkowego

| | |
|--|--|
| Materiał | Szkło |
| Przeznaczenie | Próbki o wysokim zasoleniu lub zawierające cząstki stałe |
| Wymiary (długość/średnica) [mm] | 77/6 |
| Średnica wewnętrzna kapilary doprowadzającej próbkę [μm] | 900 |
| Średnica wewnętrzna kapilary doprowadzającej gaz rozpylający/nośny [μm] | 100 |

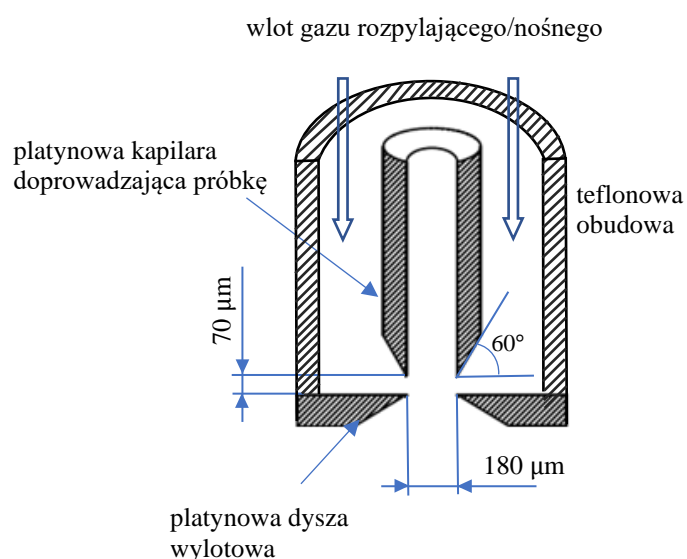
CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Mikrorozpylacz o przepływie skupionym FFPN posiada kapilarę doprowadzającą roztwór, wykonaną z platyny, o średnicy wewnętrznej $150\ \mu\text{m}$ oraz zewnętrznej $400\ \mu\text{m}$, osadzoną w obudowie teflonowej. Dysza wylotowa, także wykonana z platyny, ma średnicę $180\ \mu\text{m}$. Odległość kapilary od dyszy rozpylacza wynosi około $70\ \mu\text{m}$. W celu otrzymania skupionego strumienia cieczy, kapilara jest przycięta u wylotu pod kątem 60° , co dodatkowo minimalizuje ryzyko zakłócenia drożności, ponieważ strumień cieczy nie styka się z krawędziami dyszy wylotowej [132].

Dane dotyczące budowy zestawiono w Tabeli 9, natomiast przekrój dyszy wylotowej zaprezentowano na Rysunku 33.



Rysunek 32. Mikrorozpylacz o przepływie skupionym.



Rysunek 33. Konstrukcja dyszy wylotowej mikrorozpylacza o przepływie skupionym, na podstawie [132].

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Tabela 9. Parametry mikrorozpylacza o przepływie skupionym

| | |
|---|---------------|
| Materiał | PTFE/platyna |
| Przeznaczenie | Próbki ciekłe |
| Wymiary (długość/średnica) [mm] | 69/6 |
| Średnica wewnętrzna kapilary doprowadzającej próbkę [μm] | 150 |
| Średnica dyszy wylotowej [μm] | 180 |
| Odległość kapilary od otworu wylotowego [μm] | 70 |

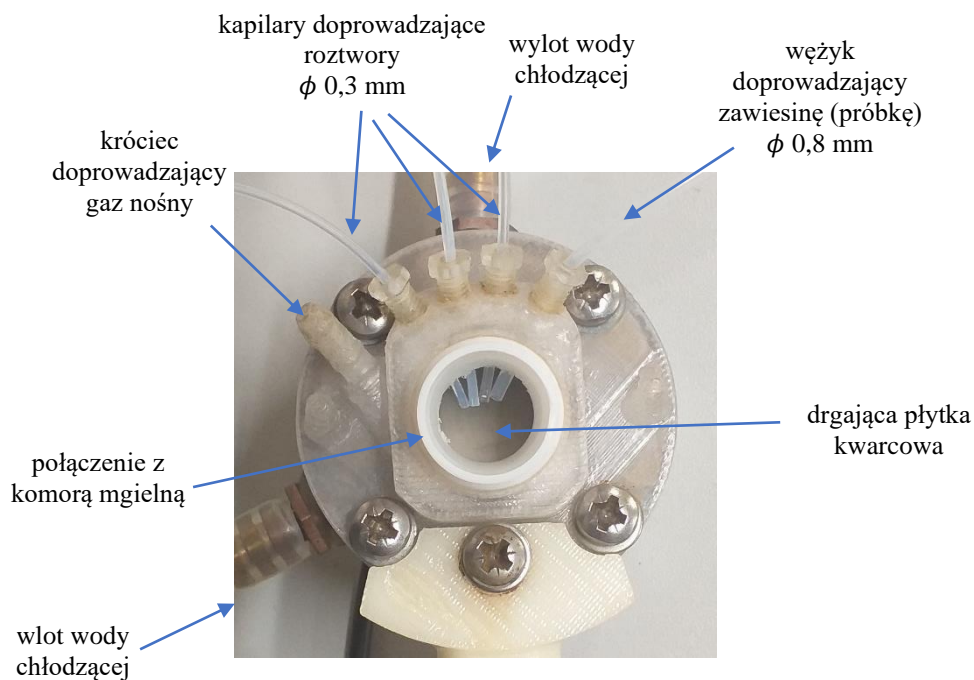
3.1.2.2. Mikrorozpylacz ultradźwiękowy

W badaniach zastosowano czterokanałowy mikrorozpylacz ultradźwiękowego (USN) (Rysunek 34.). Urządzenie stanowiło zintegrowany układ złożony z generatora ultradźwiękowego oraz modułu zasilająco-chłodzącego. Całość została skonstruowana, wykonana i dostarczona przez firmę Optolab (Warszawa, Polska).

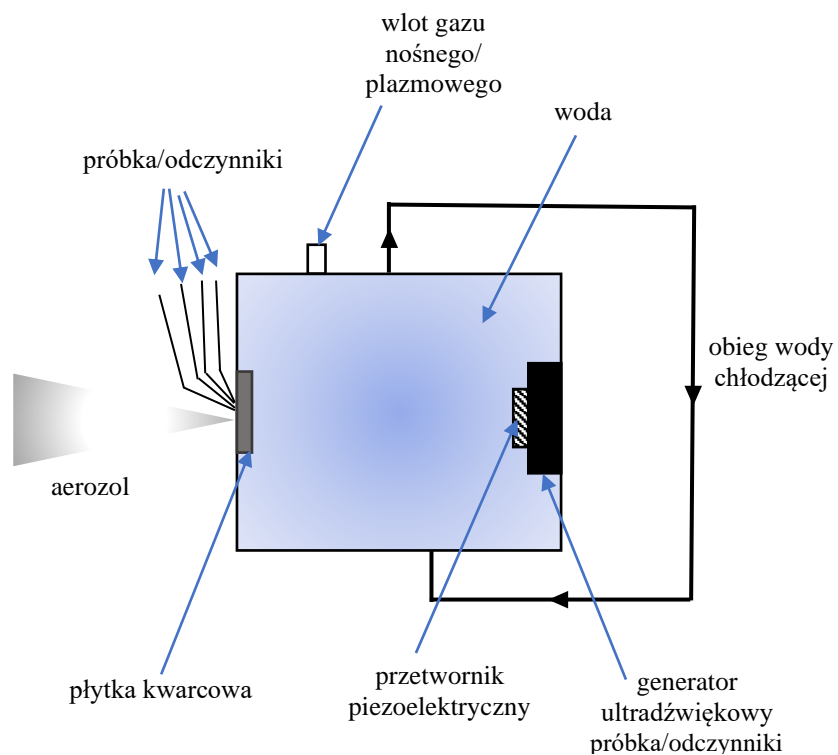
Generator składał się z przetwornika piezoelektrycznego wytwarzającego energię o częstotliwości 1,65 MHz oraz zbiornika na wodę chłodzącą. Ponadto został wyposażony w cztery niezależne króćce o średnicy wewnętrznej ok. 1 mm, umożliwiające podłączenie węży doprowadzających oraz dodatkowy króciec (średn. wew. ok. 2 mm) doprowadzający gaz nośny. Rozpylanie realizowano na powierzchni drgającej płytki kwarcowej o średnicy 20 mm. Drgania wytworzone przez przetwornik przekazywane były na płytkę za pomocą wody płynącej w przestrzeni między tymi dwoma komponentami (Rysunek 35.).

Jednostkę zasilająco-chłodzącą stanowił zasilacz, zbiornik z wodą, z zanurzoną wewnątrz pompą o mocy ok. 5 W (umożliwiającą obieg medium chłodzącego między generatorem, a zbiornikiem), wentylator, elektroniczna płytką sterującą oraz przełącznik pływakowy do monitorowania poziomu wody w pojemniku. Układ pracował przy mocy wyjściowej równej 80 W. Parametry urządzenia zestawiono w Tabeli 10.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA



Rysunek 34. Czterokanałowy mikrorozpylacz ultradźwiękowy (USN).



Rysunek 35. Schemat generatora ultradźwiękowego.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Zastosowano trzy identyczne wężyki teflonowe o średnicy wewnętrznej 0,3 mm oraz czwarty o średnicy wew. ok. 0,8 mm. Wężyki przycięto pod kątem prostym i zamontowano w odpowiednich króćcach rozpylacza w taki sposób, aby ich końce były w bezpośrednim kontakcie ze sobą oraz w możliwie najmniejszej odległości od powierzchni drgającej płytki kwarcowej. Do króćca doprowadzającego gaz nośny, wsunięto wąż z PVC o średnicy ok. 5 mm.

Tabela 10. Parametry generatora ultradźwiękowego

| | |
|--|-------------------------------|
| Materiał | PTFE/topiona krzemionka/metal |
| Przeznaczenie | Próbki ciekłe |
| Chłodzenie | Woda/powietrze |
| Średnica wewnętrzna kapilar doprowadzających roztwory [μm] | 300 |
| Średnica wewnętrzna kapilary doprowadzającej zawiesinę [μm] | 500 |
| Średnica wewnętrzna króćca doprowadzającego gaz nośny [μm] | ~800 |
| Średnica dyszy wylotowej [mm] | 20 |

3.1.2.3. Komory mgielne

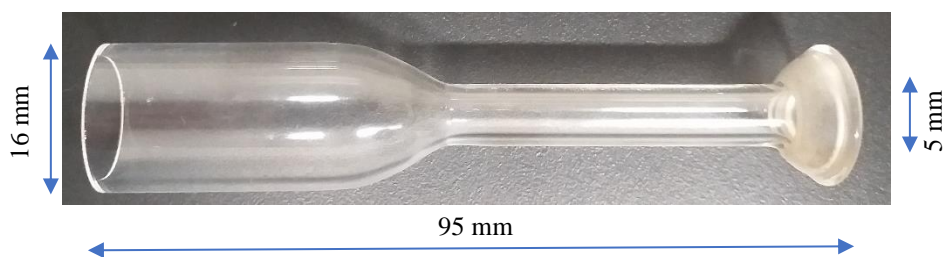
Efektywność rozpylania/wprowadzania zawiesin oceniono łącząc je z komorami mgielnymi, różniącymi się konstrukcją oraz wymiarami:

- cyklonową komorą mgielną o objętości wewnętrznej 20 mL, Glass Expansion, Australia;
- poosiową komorą mgielną przystosowaną do pracy z rozpylaczem mikrokoncentrycznym DS-5, CETAC, USA (komora 1) (Rysunek 36.);
- poosiową komorą mgielną QuDIN (ang. *quasi-direct injection*), EPOND, Szwajcaria (komora 2) (Rysunek 37.);

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

- poosiową komorą mgielną przystosowaną do pracy z mikrorozpylaczem ultradźwiękowym (Rysunek 38.).

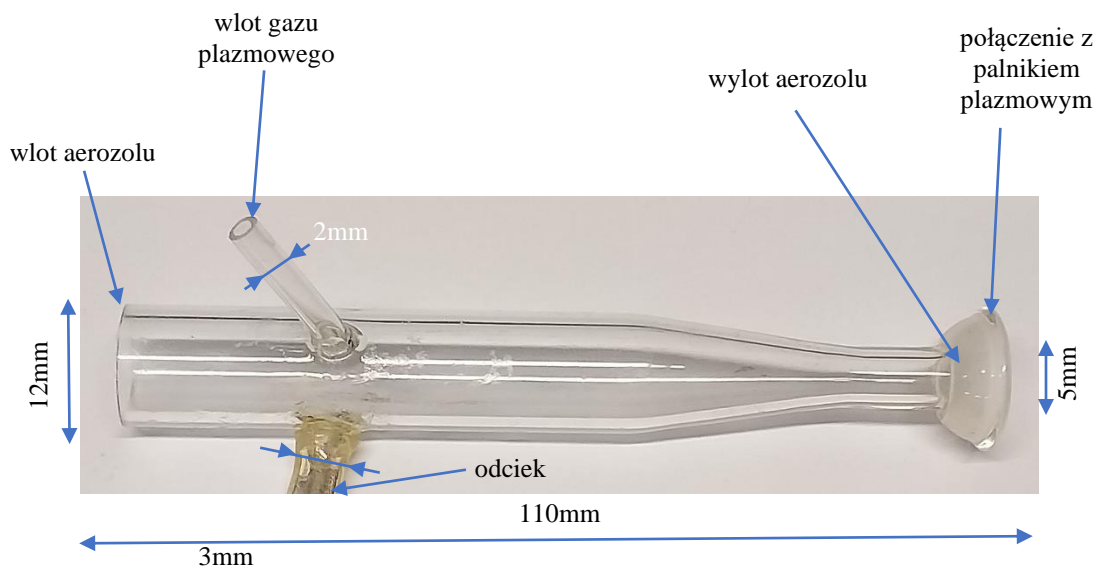
Komora 1, o objętości wewnętrznej 8 mL, wykonana ze szkła i nie posiada dodatkowych króćców. Umożliwia wprowadzanie mikroobjętości roztworów z szybkością w zakresie od 3 do 10 $\mu\text{L min}^{-1}$ [181].



Rysunek 36. Poosiowa komora mgielna 1.

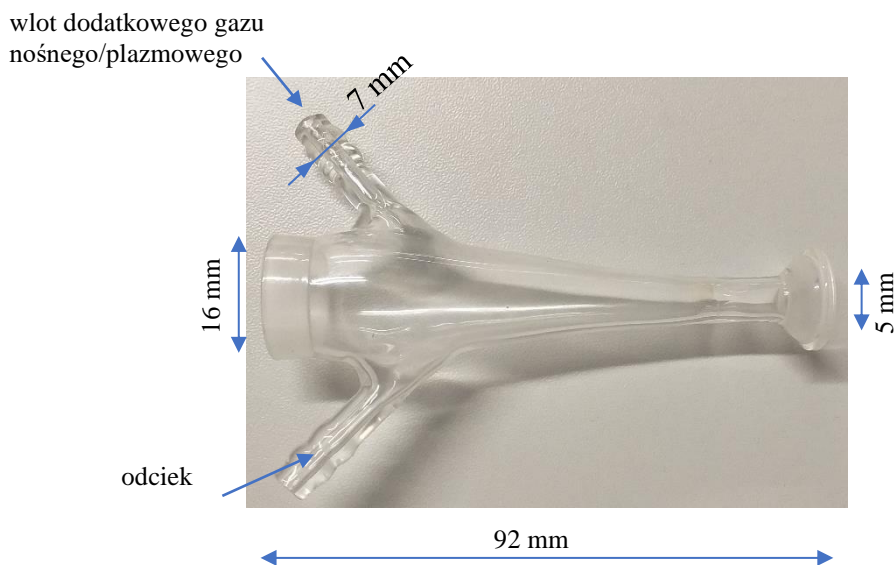
Inną budową charakteryzowała się poosiowa komora mgielna nr 2. Konstrukcja o objętości wewnętrznej 10 mL, posiadała dwa króćce boczne, ułożone względem siebie pod kątem 90°, zamontowane w komorze pod kątem ostrym. Jednym z króćców doprowadzano dodatkowy gaz nośny/plazmowy (hel), natomiast drugi użyto do usuwania odcieku. Dzięki doszlifowanej końcówce zapewniono szczelne połączenie komory z palnikiem plazmowym.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA



Rysunek 37. Poosiowa komora mgielna 2.

Poosiowa komora mgielna 3, o objętości wewnętrznej 10 mL jest wykonana ze szkła i posiada dwa dodatkowe króćce zamontowane pod kątem 45° , zlokalizowane względem siebie po przeciwnych stronach. Komora została przystosowana do pracy z mikrorozpylaczem ultradźwiękowym. Połączenie uszczelniono taśmą teflonową. Górnym króćcem wprowadzano dodatkowego (pomocniczego) gaz nośny/plazmowy, natomiast dolnym króćcem odprowadzano odciek.



Rysunek 38. Poosiowa komora mgielna przystosowana do pracy z mikrorozpylaczem ultradźwiękowym.

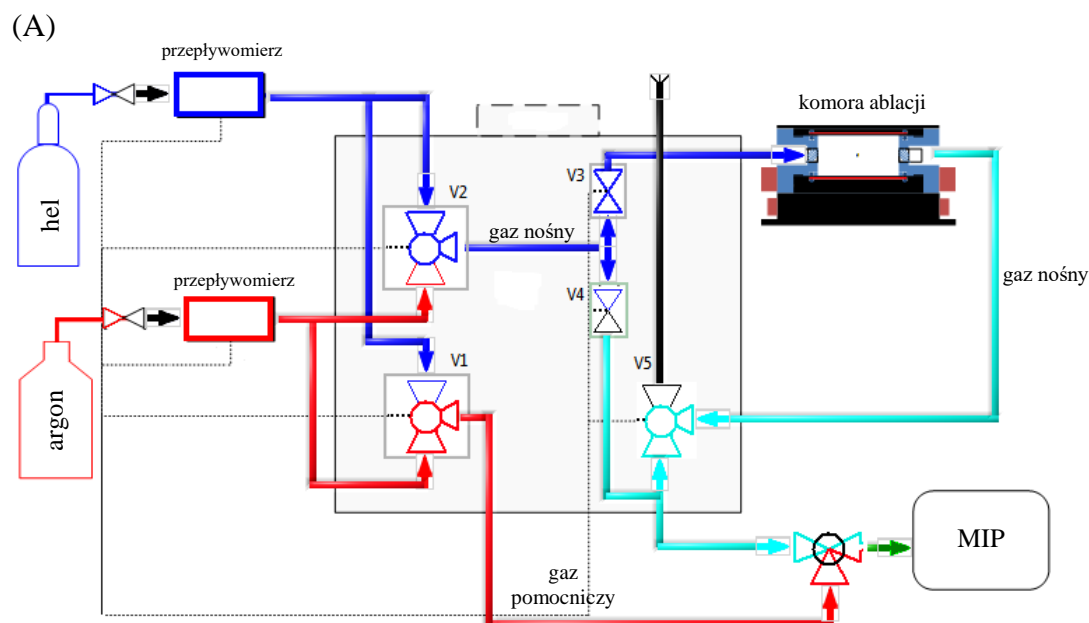
Przepływy gazów regulowano za pomocą elektronicznego regulatora masowego przepływu gazu ERG 2M, model DHN (Warszawa, Polska), wyposażonego w dwie kasety redukujące BETA ERG 2000.

3.1.2.4. Ablacja laserowa

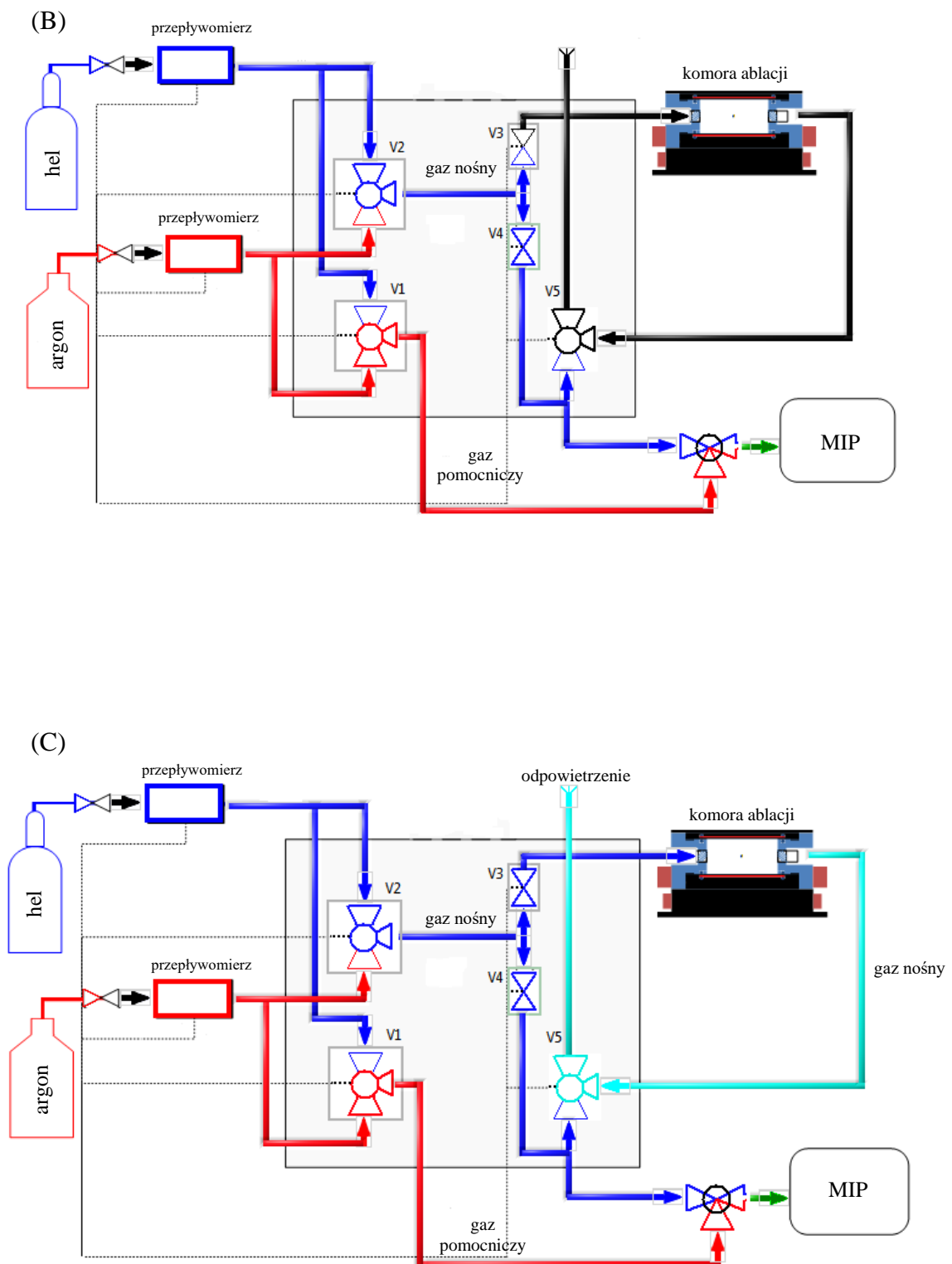
Oznaczane składniki wprowadzono do MIP po odparowaniu, bezpośrednio z cząstek stałych. Do tego celu użyto jednostkę do ablacji laserowej LA J200 firmy Applied Spectra Inc. (Fremont, USA), wyposażoną w laser neodymowy (Nd:YAG), wytwarzającą wiązkę promieniowania o długości 266 nm i częstotliwości w zakresie 1-10 Hz i maksymalnej energii wyjściowej 25 mJ. Urządzenie składa się z pojedynczej komory z regulowanym stolikiem x-y-z, umożliwiającym skupienie wiązki laserowej na powierzchni próbki. Stolik stanowi integralną część komory, na którym umieszczano próbkę. Konstrukcja stolika umożliwia pracę z próbkami o różnym kształcie i wielkości, dzięki wyjmowanym podkładkom z tworzywa, znajdującym się w centralnej części modułu. Ponadto aparat jest wyposażony w dwie kamery: makrokamerę, do ogólnego podglądu próbki w komorze oraz mikrokamerę, do powiększenia obrazu w celu

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

dokładnego wyboru miejsca ablacji. Urządzenie daje możliwość doprowadzenia dwóch gazów w trzech różnych trybach. Tryb *online* – umożliwia transport odparowanej próbki poprzez przepływ gazów przez komorę ablacyjną. W trybie *bypass* – zawory są przełączane w ten sposób, że strumień gazów całkowicie omija komorę odparowania, a produkty odparowania są wyprowadzane poza urządzenie. Tryb *purge* – przeznaczony do oczyszczania komory z powietrza oraz pozostałości po poprzednim pomiarze. Schemat ułożenia zaworów w każdym z trybów przedstawiono na Rysunku 39. Sterowanie parametrami lasera odbywało się dzięki oprogramowaniu Axiom, dostarczonemu przez producenta. Parametry pracy urządzenia zestawiono w Tabeli 11. Ablację laserową połączono z palnikiem MIP za pomocą dwudrożnego zaworu przełączeniowego, wykonanego z PTFE oraz teflonowego węża o długości około 1 m i średnicy wewnętrznej 3 mm (Rysunek 40.). Szczelne dopasowanie węża oraz palnika do zaworu zapewniono dzięki końcówkom adaptacyjnym. Konstrukcja umożliwiała wprowadzenie dodatkowego gazu w celu podtrzymania wyładowania plazmowego.

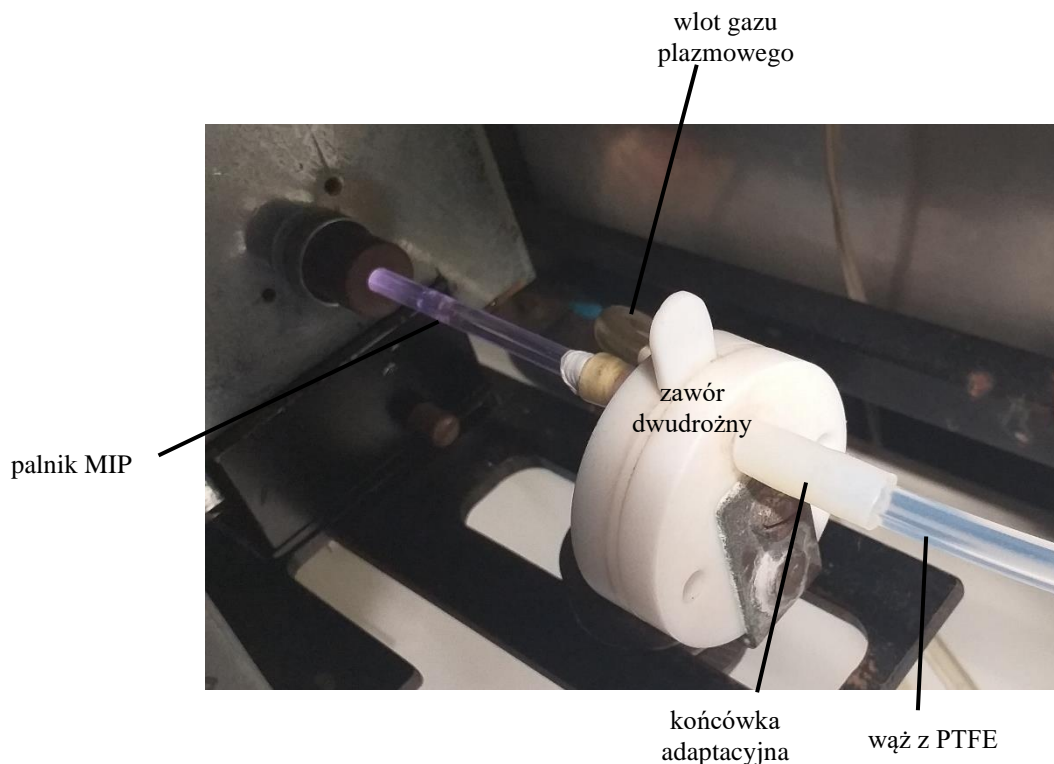


CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA



Rysunek 39. Schemat ustawienia zaworów podczas: standardowej pracy (A), w trakcie zmiany próbki (B), podczas czyszczenia komory (C).

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA



Rysunek 40. Łącznik technik MIP OES i LA.

Tabela 11. Parametry jednostki do odparowania laserowego

| | |
|--|--|
| Urządzenie | LA J200, Applied Spectra Inc., (Fremont, CA) |
| Długość fali lasera [nm] | 266 |
| Maksymalna energia wyjściowa lasera [mJ] | 25 |
| Częstotliwość naświetlania [Hz] | 1 – 10 |
| Tryb ablacji | Punktowy, ciągły |
| Prędkość skanowania [mm s^{-1}] | 0,1 – 10 |
| Czas ablacji [s] | 2 |
| Średnica wiązki [μm] | 50 – 250 |
| Gaz nośny | Hel |
| Gaz pomocniczy | Argon |

3.1.2.5. Pompy

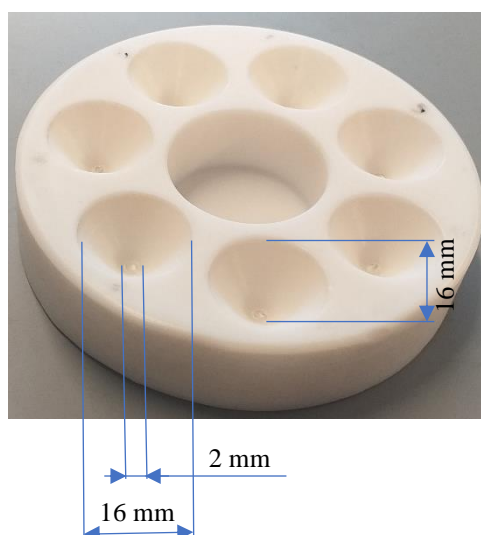
W trakcie badań zastosowano dwukanałową pompę perystaltyczną, Gilson, model Minipuls 3 (Francja), wyposażoną w klawiaturę umożliwiającą sterowanie kierunkiem przepływu oraz prędkością obrotową rotora.

Użyto także dwukanałową pompę strzykawkową KDScientific, model Gemini-88 (USA), posiadającą dwa niezależne moduły napędowe, każdy sterowany przy użyciu osobnej klawiatury, umożliwiającej kontrolowanie przepływu w zakresie 5 nL min^{-1} – 100 mL min^{-1} oraz pompę infuzyjną Ascor, model AP14 (Polska), pracującą w przedziale $0,015$ – 35 mL min^{-1} . Oba urządzenia miały możliwość zamontowania strzykawek o pojemności od 5 – 50 mL .

Aktualne natężenie przepływu roztworu rejestrowano przy pomocy przepływomierza TruFlo, firmy Glass Expansion (Melbourne, Australia).

3.1.2.6. Naczynie do mikropróbkowania zawiesiny

Do wprowadzania mikrolitrowych porcji próbek zawiesin oraz roztworów zastosowano teflonowe naczynie, przedstawione na Rysunku 41.



Rysunek 41. Naczynie do mikropróbkowania.

Naczynie składało się z siedmiu otworów w kształcie płaskodennego stożka o średnicy 16 mm, wysokości 16 mm i objętości 700 μL oraz jednego dużego otworu o pojemności 50 mL, mogącego służyć jako zbiornik wody destylowanej, przeznaczonej do płukania układu między dozowaniami. Konstrukcja wgłębień, jak również niski współczynnik tarcia zastosowanego materiału, ułatwiał zasysanie próbki oraz obniżał ryzyko pozostania części zawiesiny na dnie naczynia [182].

3.1.2.7. Strzykawki

Do wprowadzania wzorców/wody destylowanej w trybie ciągłym przy użyciu pompy strzykawkowej, zastosowano trzy strzykawki BD Discardit o jednakowej pojemności 10 mL.

3.1.3. Palnik plazmowy

Podczas badań plazmę MIP wytwarzano w palniku plazmowym wykonanym z SiO_2 , o średnicy wewnętrznej 3 mm, zewnętrznej 6 mm oraz długości 100 mm.

3.1.4. Waga analityczna

Nanorurki węglowe naważono na wadze analitycznej firmy RADWAG, model AS 220.R2 (Radom, Polska), z dokładnością do 0,1 mg.

3.1.5. Homogenizator zawiesin

Do ujednorodnienia zawiesiny nanomateriałów węglowych zastosowano homogenizator ultradźwiękowy Bandelin, model Sonopuls HD 70 (Berlin, Niemcy),

wyposażony w tytanową sondę z końcówką o średnicy 2 mm, wytwarzający energię o częstotliwości 20 kHz, pracujący z mocą maksymalną 70 W.

3.1.6. Mieszadło magnetyczne

Wzbogacanie metali na nanorurkach węglowych wspomagano mieszaniem mechanicznym przy użyciu mieszadła magnetycznego firmy IKA, model Topolino (Staufen, Niemcy). Urządzenie umożliwia pracę z próbkami o objętości maksymalnej 250 mL, w zakresie prędkości mieszania 300-1800 obr min⁻¹ [183].

3.1.7. Pehametr

Kwasowość próbek mierzono za pomocą pehametru firmy ELMETRON, model CPI-505 (Zabrze, Polska), wyposażonego w szklaną elektrodę kombinowaną, z wbudowaną funkcją automatycznej kompensacji temperatury. Kalibrację urządzenia przeprowadzano codziennie z zastosowaniem trzech roztworów buforowych o pH 4,00; 7,00 oraz 9,00.

3.1.8. Wirówka laboratoryjna

Po zakończeniu procesu wzbogacania metali na nanorurkach węglowych, mieszaninę przenoszono do próbki wirówkowej ISOLAB (Eschau, Niemcy), którą umieszczano w wirówce laboratoryjnej Hettich, model EBA 20 (Tuttlingen, Niemcy), w celu rozdzielenia faz. Urządzenie posiada 8-miejscowy rotor kątowy, wirujący z maksymalną prędkością 6000 obr min⁻¹, przystosowany do próbek o maksymalnej pojemności 15 mL.

3.1.9. Filtry

Do przefiltrowania próbek wód rzeczywistych oraz do przygotowania próbek do odparowania laserowego, zastosowano celulozowe filtry Whatman (Maidstone, Wielka Brytania) o średnicy porów 0,45 μm .

3.2. Gazy, odczynniki, roztwory

- argon i hel 5.0 o czystości 99,999% (Air Products, Warszawa, Polska). Oba gazy stosowano bez dodatkowego oczyszczania, po redukcji ciśnienia do około 3–4 bar,
- podstawowe jednopierwiastkowe roztwory wzorcowe Ca, Cd, Co, Cr, Cu, K, Mg, Na, Pb, Y, Zn, każdy o stężeniu 1000 mg L⁻¹ (Merck, Darmstadt, Niemcy). Wzorcowe roztwory robocze o innym stężeniu, sporządzano przez odpowiednie rozcieńczanie roztworów podstawowych,
- roztwór kwasu azotowego o stężeniu 65% (v/v) o czystości *Trace pure* (Merck, Darmstadt, Niemcy) do regulacji pH próbki oraz przemywania układu. Roztwory o innym stężeniu sporządzono przez odpowiednie rozcieńczenie,
- roztwór wodorotlenku sodu o stężeniu 30% (v/v) i czystości *Suprapur* (Merck, Darmstadt, Niemcy) do regulacji pH próbki. Roztwory o innym stężeniu sporządzono przez odpowiednie rozcieńczenie,
- roztwory buforowe o pH 4,00; 7,00 i 9,00 do kalibracji pH-metru (Łódź, Polska),
- utlenione wielościennie nanorurki węglowe (średnie wymiary: śr.zew. 9,5 nm; długość 1,5 μm), o czystości >80%, otrzymane metodą CCVD (Merck, Darmstadt, Niemcy). Do badań użyto cząstki o średnicy poniżej 32 μm , zebrane po przesianiu na sicie nylonowym,
- woda wysokiej czystości otrzymywana w układzie odwróconej osmozy z wymiennikiem jonowym DEMIWA 5 Rosa (Watek, Czechy), dodatkowo destylowana w aparacie kwarcowym Bi18 (Heraeus, Niemcy).

3.3. Certyfikowane materiały odniesienia

Ocena parametrów analitycznych zaproponowanych metod została przeprowadzona przy użyciu wodnych certyfikowanych materiałów odniesienia:

- ERM-CA011b (*Hard Drinking Water*), LGC Limited, Teddington, Wielka Brytania,
- SRM 1643e (*Trace Elements in Water*), NIST, Gaithersburg, MD, USA.
- TMDA 54.5 (*Lake Ontario Water*), Environment Canada, Burlington, Canada.

Próbki przechowywano w oryginalnych pojemnikach z polietylenu w temperaturze 4°C.

3.4. Próbki rzeczywiste

Użyteczność opracowanych metodyk wykazano oznaczając wybrane metale ciężkie w rzeczywistych próbkach wodnych o charakterze podobnym do zastosowanych materiałów odniesienia:

- woda jeziorna
- woda rzeczna (Warta)
- woda morska (Morze Bałtyckie, Morze Śródziemne)

Próbki rzeczywiste przechowywano w pojemnikach polietylenowych w temperaturze –18°C i wyjmowano z zamrażarki na dzień przed analizą. Ze względu na fakt, że pH próbki może ulec znacznej zmianie, zastosowano dodatek kwasu azotowego w celu stabilizacji. Próbki przed analizą jedynie przefiltrowano.

3.5. Procedury analityczne

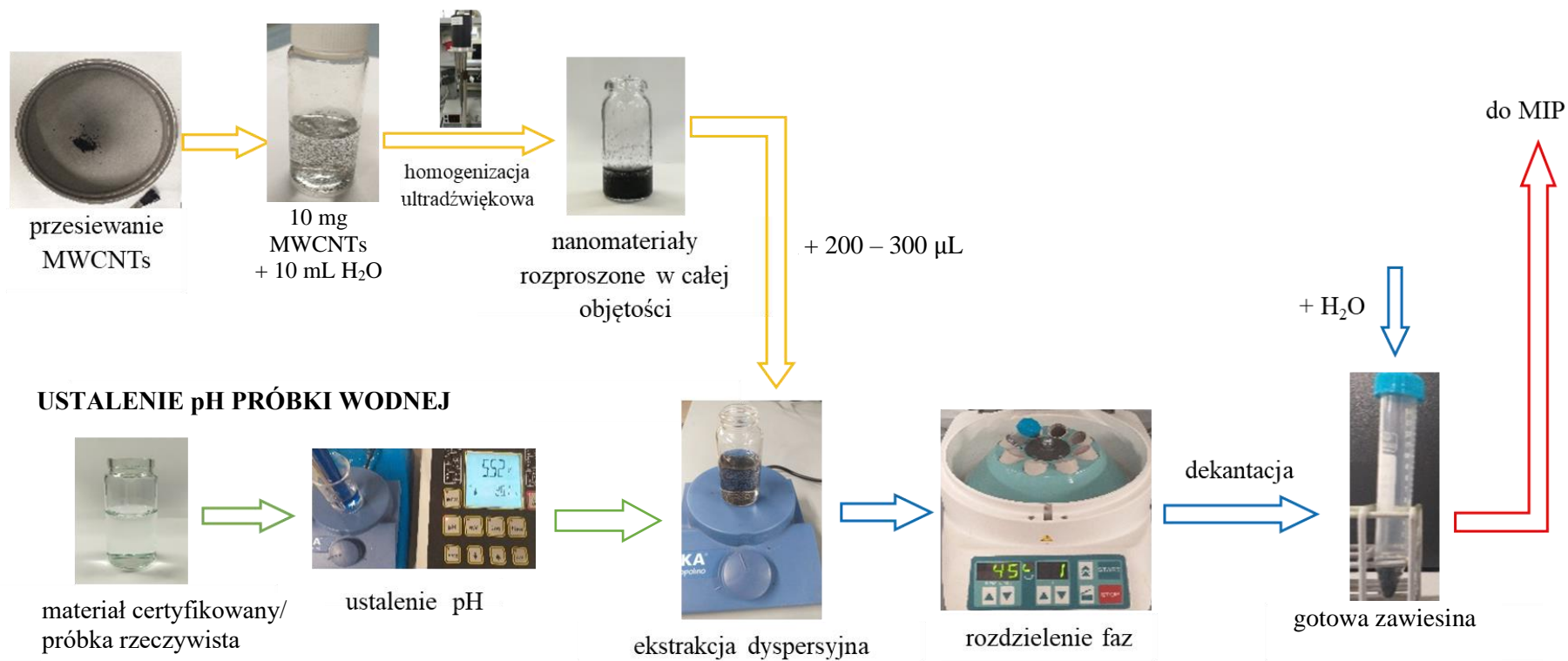
3.5.1. Wzbogacanie oznaczanych pierwiastków na nanorurkach węglowych

Procedura wzbogacania analitów na nanomateriałach węglowych przebiegała w dwóch etapach (Rysunek 42).

Pierwszy etap polegał na przygotowaniu zawiesiny utlenionych nanorurek węglowych w wodzie destylowanej. W celu zredukowania ryzyka zatkania przewodu doprowadzającego/rozpylacza cząstkami stałymi, utlenione nanorurki węglowe przeniesiono na sito nylonowe o średnicach porów 32 μm i przesiano. Proszek pozostały po przesianiu zebrano i użyto do dalszych prac. Następnie na wadze analitycznej nważono 10 mg nanomateriałów i umieszczono je w zlewce kwarcowej, do której dodano 10 mL wody destylowanej, uzyskując zawiesinę o stężeniu 0,1% (m/v). Tak przygotowaną mieszaninę homogenizowano przy użyciu sondy ultradźwiękowej, zanurzając ją w mieszaninie na wysokość ok. 5 mm nad dnem zlewki, na okres 2 minut, dostarczając moc ok. 40 W.

W drugim etapie ustalono pH badanej próbki wodnej. W przypadku materiałów certyfikowanych, po wyjęciu z lodówki pozostawiono na je w temperaturze pokojowej na trzy godziny. Natomiast próbki rzeczywiste, po wyjęciu z zamrażarki, pozostawiono na 12 godzin i przesączono na filtrze celulozowym. Następnie przeniesiono pipetą 10–15 mL do zlewki miareczkowano roztworem NaOH lub HNO₃, o stężeniu 1 M, do ustalenia pH=7. Odczyn CRM/próbki rzeczywistej kontrolowano, zanurzając elektrodę pehametru w roztworze. Natychmiastowe wymieszanie próbki z miareczkowanym roztworem zapewniono przy użyciu mieszadła magnetycznego.

PRZYGOTOWANIE ZAWIESINY NANORUREK WĘGLOWYCH W WODZIE DESTYLOWANEJ

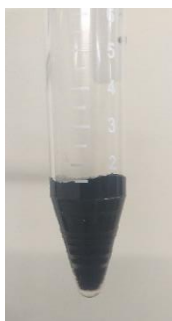


Rysunek 42. Procedura wzbogacania oznaczanych pierwiastków na nanomateriałach.

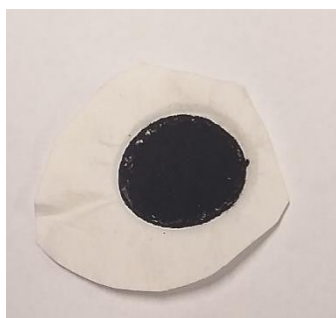
3.5.2. Przygotowanie próbek do analizy

Podczas pracy z układami rozpylacz/komora mgielna, próbkę wprowadzano do źródła wzbudzenia w formie zawiesiny. W tym celu bezpośrednio po uprzednim zhomogenizowaniu ultradźwiękowym, pobrano mikropipetą 200–300 μL wodnej zawiesiny nanorurek węglowych i dodano do próbki o obojętnym pH, uzyskując mieszaninę o objętości końcowej 10 mL. Następnie całość mieszano przy użyciu mieszadła magnetycznego w celu przeprowadzenia ekstrakcji dyspersyjnej. Po zakończeniu procesu, mieszaninę przeniesiono do probówki wirówkowej i odwirowywano przez 1 min z prędkością 4500 obr min^{-1} , w efekcie czego nastąpiło rozdzielenie faz. Fazę wodną zdekantowano, a pozostałe na dnie nanocząstki zawieszono w wodzie destylowanej, otrzymując gotową próbkę zawiesiny o objętości końcowej 1,5 mL (Rysunek 43.). Następnie układ homogenizowano przy pomocy sondy ultradźwiękowej przez 1 minutę z mocą ok. 40 W.

W przypadku zastosowania techniki ablacji laserowej jako systemu wprowadzania, do próbki wody o $\text{pH}=7$ dodano 300 μL wodnej zawiesiny nanomateriałów, uzyskując mieszaninę o objętości 15 mL. Po wymieszaniu układu całość przepuszczono przez filtr celulozowy, przy użyciu zestawu do sączenia pod obniżonym ciśnieniem. Tak przygotowane próbki suszono na powietrzu przez 24 godziny. W efekcie otrzymano próbki w kształcie koła o średnicy 10 mm (Rysunek 44.).



Rysunek 43. Gotowa próbka zawiesiny.



Rysunek 44. Gotowa próbka do odparowania laserowego.

3.5.3. Przygotowanie spektrometru MIP OES

Przed przystąpieniem do wykonania właściwych pomiarów konieczne było przygotowanie całego systemu w celu wprowadzenia żądanych parametrów i ustabilizowania warunków pracy. W skład procedury uruchamiającej spektrometr w przypadku układu ze wzbudzeniem w plazmie MIP wchodziły etapy:

- włączenie zasilania elementów składowych systemu: spektrometru emisyjnego PLASMAQUANT 100, komputera sterującego, generatora mikrofalowego, regulatora przepływu gazów,
- włączenie układów chłodzenia (wodnego i powietrznego) wnęki mikrofalowej,
- uruchomienie oryginalnego programu obsługi spektrometru MIP OES, w celu ustawienia („justowania”) polichromatora,
- ustalenie przepływów gazów i ustawienie startowej mocy mikrofalowej (ok. 80 W),
- zapłon plazmy przez krótkotrwałe wprowadzenie drutu tantalowego do wnętrza palnika,
- dopasowanie warunków pracy wnęki mikrofalowej (za pomocą strojników i miernika mocy mikrofalowej, optymalizowano pracę rezonatora w celu uzyskania jak najmniejszej wartości mocy odbitej),
- rozpoczęcie właściwych pomiarów.

3.5.4. Wprowadzenie zawiesin do MIP

3.5.4.1. System wstrzykiwania zawiesin z zastosowaniem układu rozpylacz pneumatyczny/poosiowa komora mgielna

Próbkę wprowadzano do źródła plazmowego w trybie nieciągłym z zastosowaniem techniki wstrzykiwania mikrolitrowej objętości zawiesiny (DSIS, ang. *discrete sample introduction system*). Opracowano system składający się z rozpylacza pneumatycznego i poosiowej komory mgielnej (DMSPE–DSIS–MIP OES), przedstawiony na Rysunku 45 i 46.

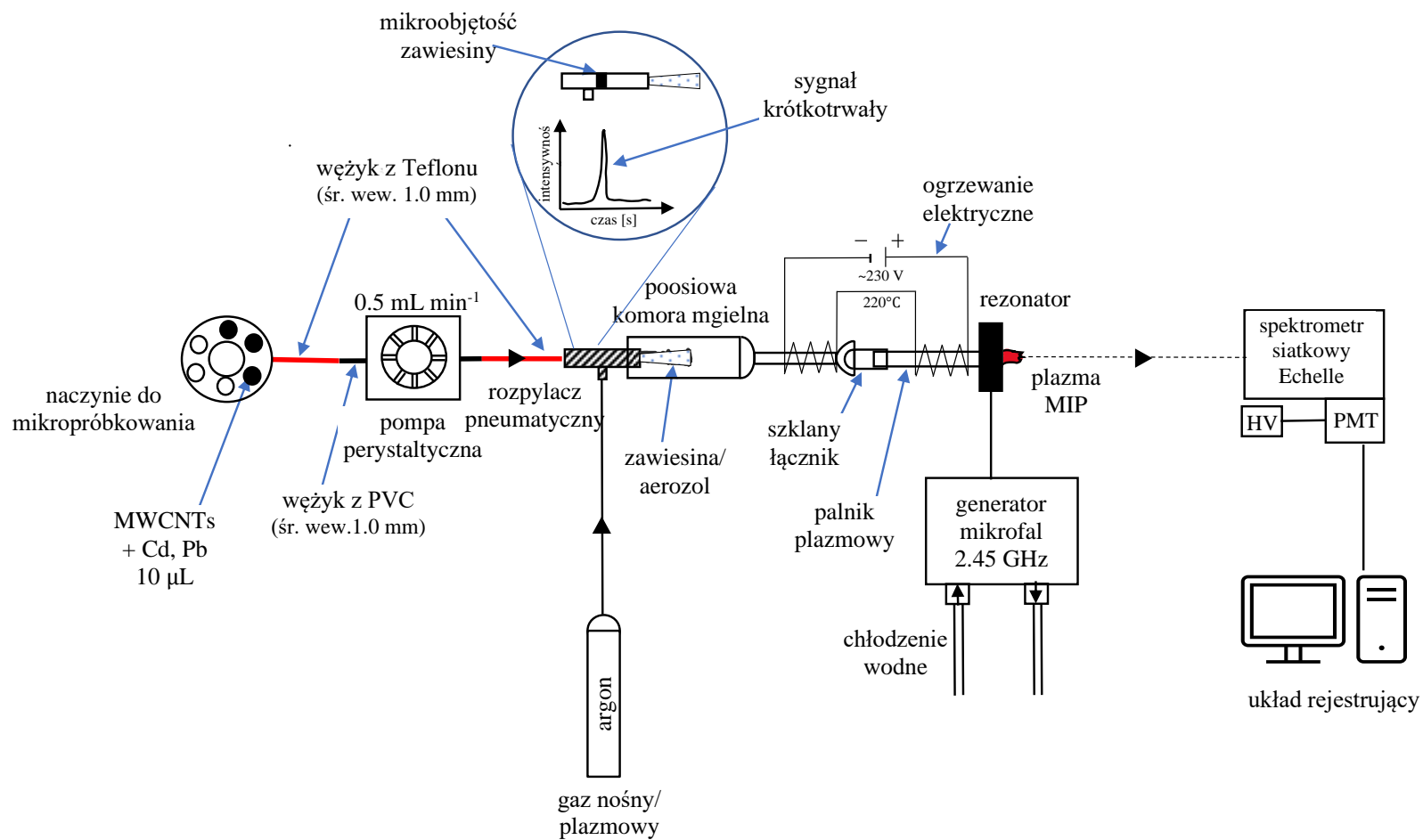
Przygotowaną próbkę zawiesiny nanomateriałów o objętości 1,5 mL homogenizowano przy użyciu sondy ultradźwiękowej przez 1 minutę. Porcje 10 μ L natychmiast przeniesiono mikropipetą do teflonowego naczynia do mikropróbki. Zawiesinę dostarczano do układu, zanurzając wężyk teflonowy we wgłębieniu naczynia, poprzez przewód z PVC owinięty na pompie perystaltycznej i dalej przez wężyk z Teflonu. Przewody połączono ze sobą za pomocą zewnętrznego łącznika. Aby ograniczyć straty próbki na skutek osadzania się/aglomeracji cząstek stałych w przewodzie doprowadzającym, jego długość zredukowano do minimum.

Rozpylona próbka zawiesinowa została przetransportowana w strumieniu gazu obojętnego do plazmy. Jako gaz rozpylający/nośny/plazmowy zastosowano argon, natomiast hel użyto jako pomocniczy gaz nośny/plazmowy. Z uwagi na brak dodatkowych króćców w komorze mgielnej 1, możliwość wprowadzania obu gazów jednocześnie rozwiązano poprzez zastosowanie zewnętrznego złącza T. W przypadku komory komorze mgielnej 2, argon wprowadzano do rozpylacza, natomiast hel dostarczano boczną kształtką, zamontowaną w komorze. W celu odparowania nadmiaru rozpuszczalnika, zarówno palnik, jak i wylot komory mgielnej były elektrycznie ogrzewane do temperatury ok. 220°C (owinięte drutem oporowym o łącznej długości około 60 cm).

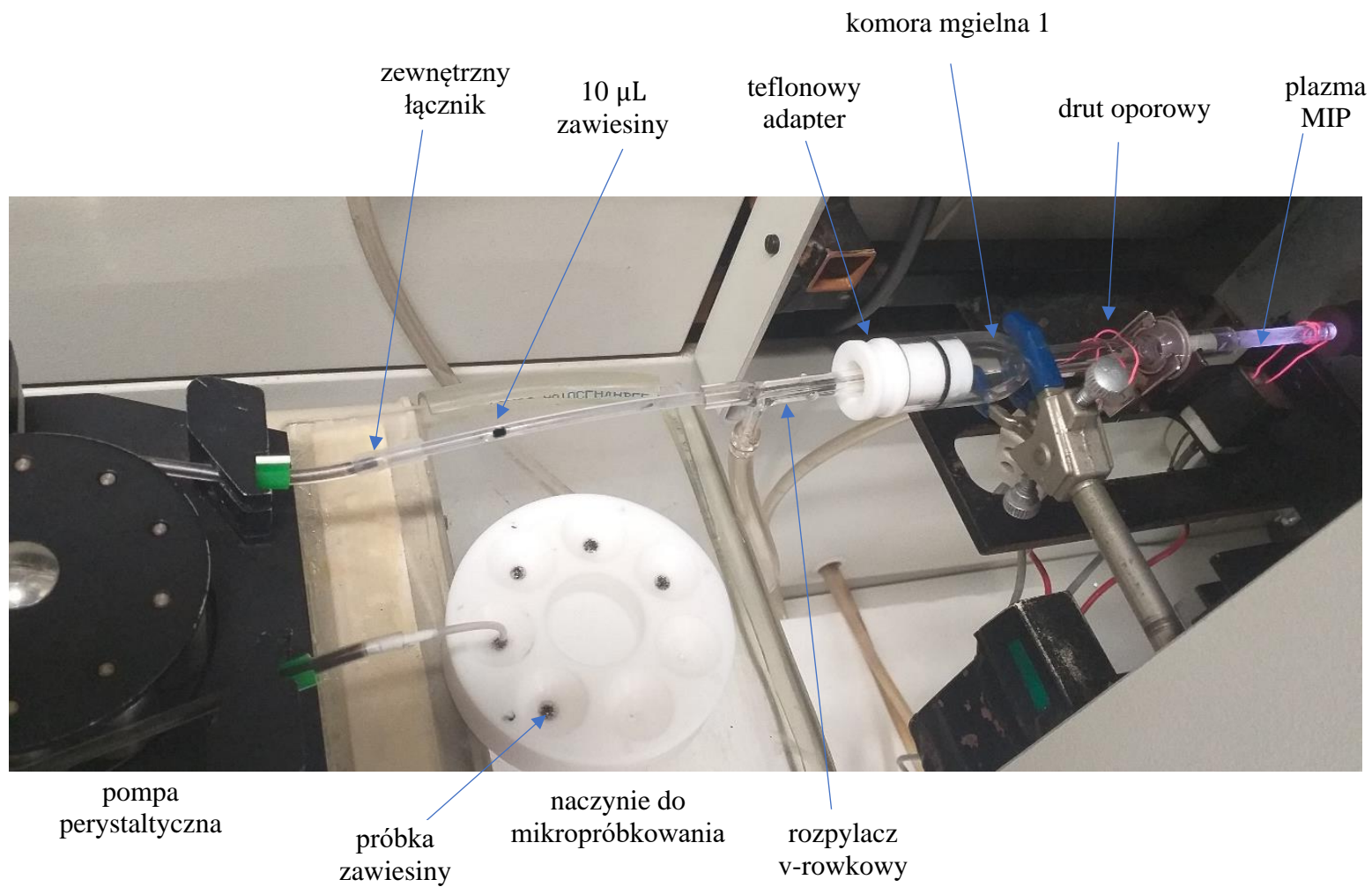
Kalibrację spektrometru wykonano techniką dodatku wzorca. Dla każdej analizowanej próbki wykonano po trzy powtórzenia. Przed wprowadzeniem kolejnej próbki układ przemywano, wprowadzając kilkakrotnie porcję 10 μ L rozcieńczonego kwasu azotowego.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Możliwości analityczne opracowanego systemu zostały porównane z ciągłym wprowadzaniem zawiesiny przy użyciu układu rozpylacz o przepływie skupionym (FFPN)/poosiowa komora mgielna.



Rysunek 45. Schemat techniki DMSPE-DSIS-MIP OES.



Rysunek 46. Elementy systemu nieciągłego wprowadzania zawiesiny nanorurek węglowych do MIP przy użyciu układu rozpylacz pneumatyczny/poosiowa komora mgielna.

3.5.4.2. System jednoczesnego wstrzykiwania zawiesiny, kalibracji *on-line* i standaryzacji wewnętrznej z zastosowaniem układu mikrorozpylacz ultradźwiękowy/poosiowa komora mgielna

Opracowano system do wprowadzania nanomateriałów wzbogaconych pierwiastkami, umożliwiającego przeprowadzenie kalibracji *on-line*, a także standaryzację wewnętrzną. Skonstruowano ultradźwiękowy dozownik (USS, ang. *ultrasonic sampler*), połączony z poosiową komorą mgielną. Dozownik składa się z generatora ultradźwiękowego (USN), wyposażonego w cztery niezależne kapilary doprowadzające, dwóch pomp strzykawkowych, pompy perystaltycznej oraz kontrolera natężenia przepływu roztworu. Jednostkę rozpylającą zintegrowano z modułem zasilająco-chłodzącym. Schemat techniki DMSPE–USS–MIP OES, przedstawiono na Rysunku 47, natomiast dozownik ultradźwiękowy na Rysunku 48.

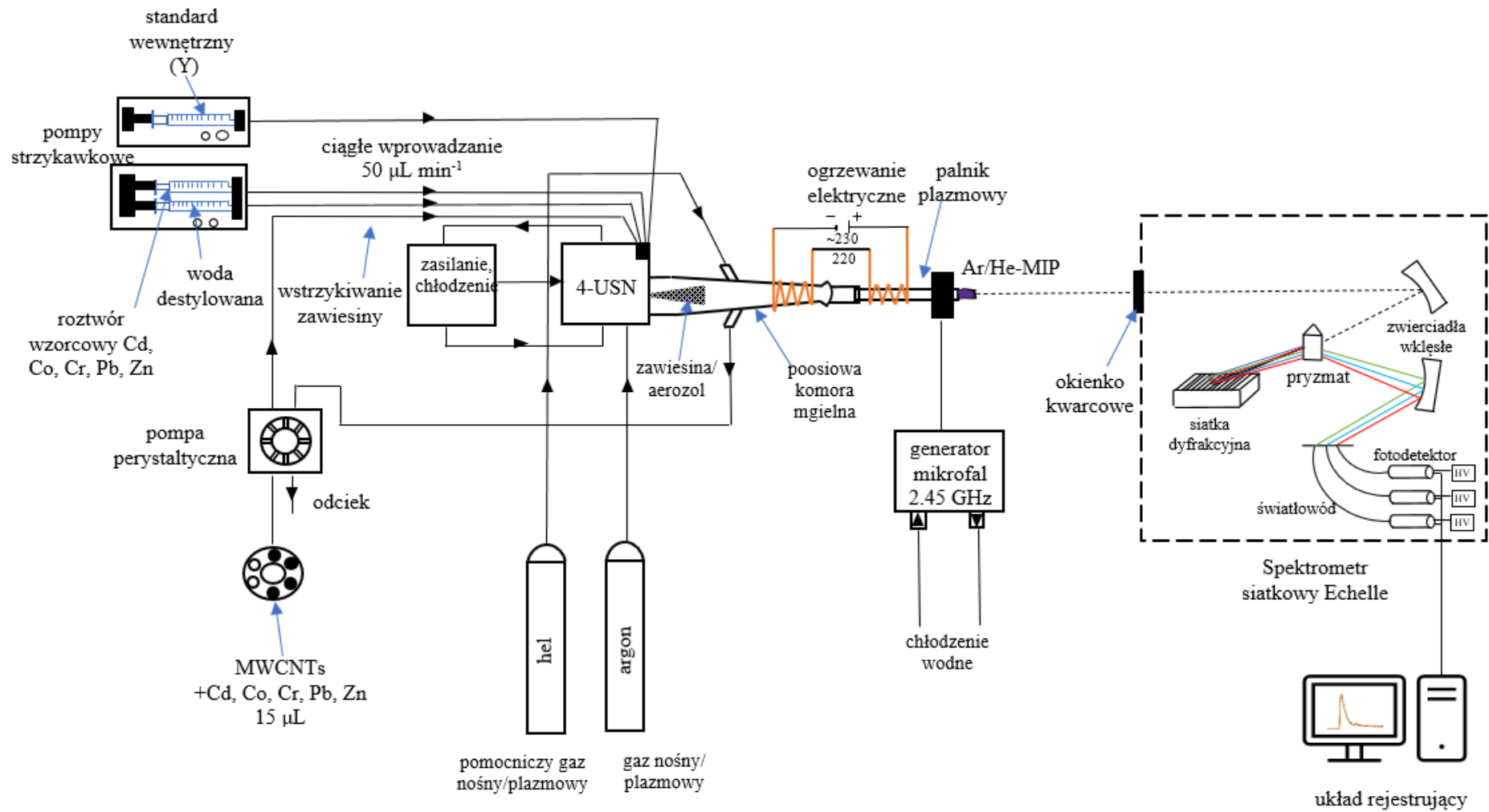
W pierwszym etapie, dozownik użyto do przeprowadzenia kalibracji *on-line*, metodą rozcieńczania wzorca, z jednoczesną standaryzacją wewnętrzną (IS). W tym celu jedną strzykawkę napełniono całkowicie roztworem zawierającym Cd, Co, Cr, Pb i Zn o stężeniu 1 mg L^{-1} , a drugą, wodą destylowaną (rozcieńczalnik), następnie zamontowano obie na dwukanałowej pompie strzykawkowej. Odpowiednie stężenie roztworu wzorcowego osiągnięto przez zmianę stosunku natężeń przepływu wzorzec/rozcieńczalnik, regulując prędkości przesuwu tłoków obu strzykawk. W tym samym czasie do strefy mieszania/rozpylania dostarczano roztwór wzorca wewnętrznego (Y) o stężeniu 5 mg L^{-1} . W tym celu strzykawkę napełniono całkowicie roztworem i zamontowano na osobnej pompie infuzyjnej. Stężenie wzorca wewnętrznego dobrano w taki sposób, aby uzyskać intensywność sygnału tego samego rzędu, co oznaczane składniki. Zarówno roztwór wzorcowy, rozcieńczalnik, jak i IS, dostarczano osobnymi wężykami, w trybie ciągłym, bezpośrednio na powierzchnię drgającej płytki kwarcowej dozownika.

W drugim etapie do strefy dozowania/mieszania/rozpylania, wprowadzano jednocześnie mikrolitrową objętość próbki zawiesiny (w trybie nieciągłym) oraz roztwór standardu wewnętrznego w trybie ciągłym. Porcję $15 \mu\text{L}$ zawiesiny, po odpipetowaniu do wgłębień teflonowego naczynia do mikropróbki, doprowadzono do generatora

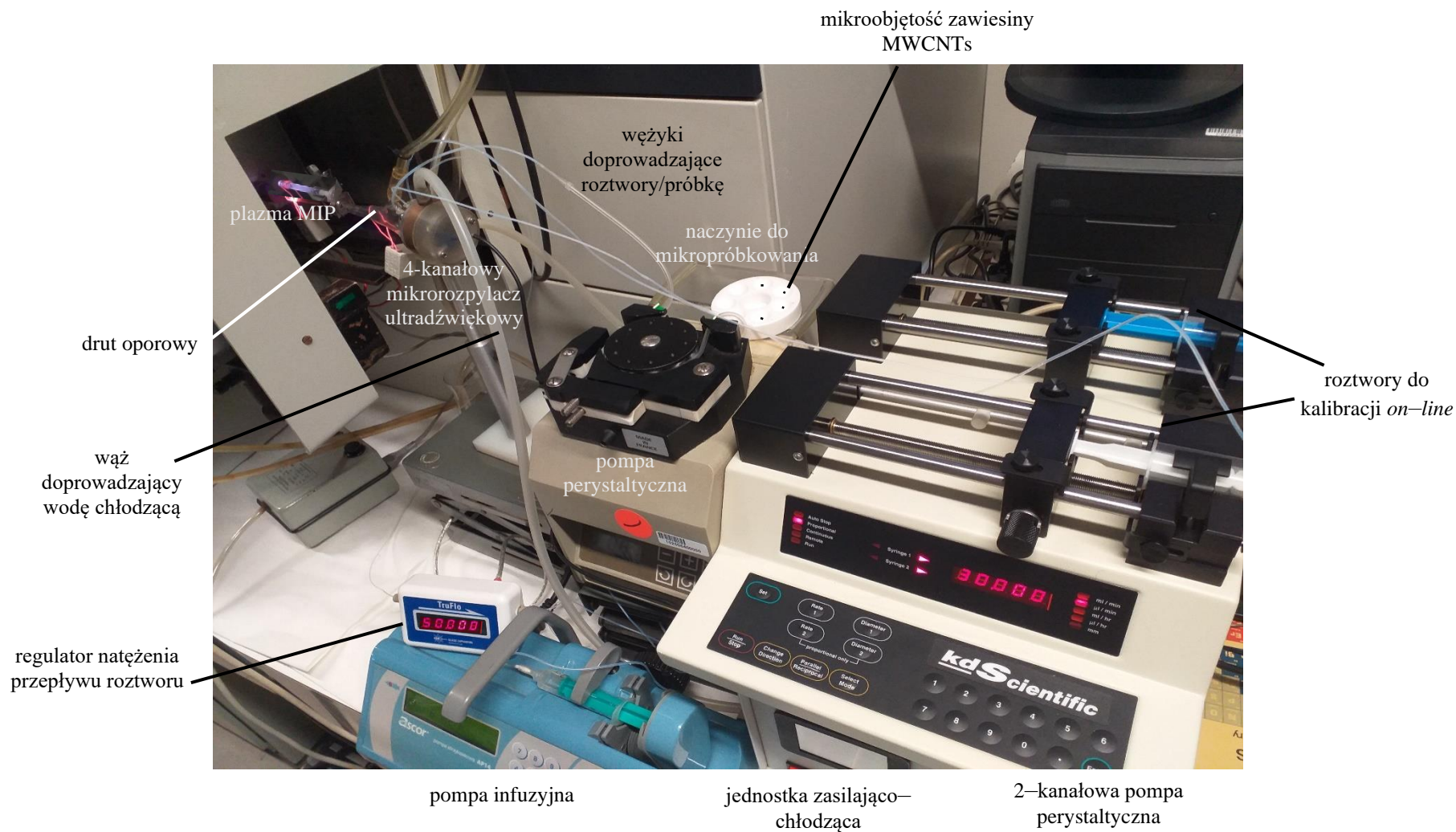
CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

wężykiem z PVC, z podłączonymi do niego na obu końcach, kapilarami z PTFE, owiniętym na pompie perystaltycznej (tak jak w przypadku techniki DMSPE–DSIS–MIP OES, Rysunek 45.). Przed wprowadzeniem kolejnej próbki zawiesinowej, system wprowadzania przemywano kilkakrotnie dozując mikrolitrową porcję 0,5 M roztworu HNO_3 (zredukowanie efektu pamięci).

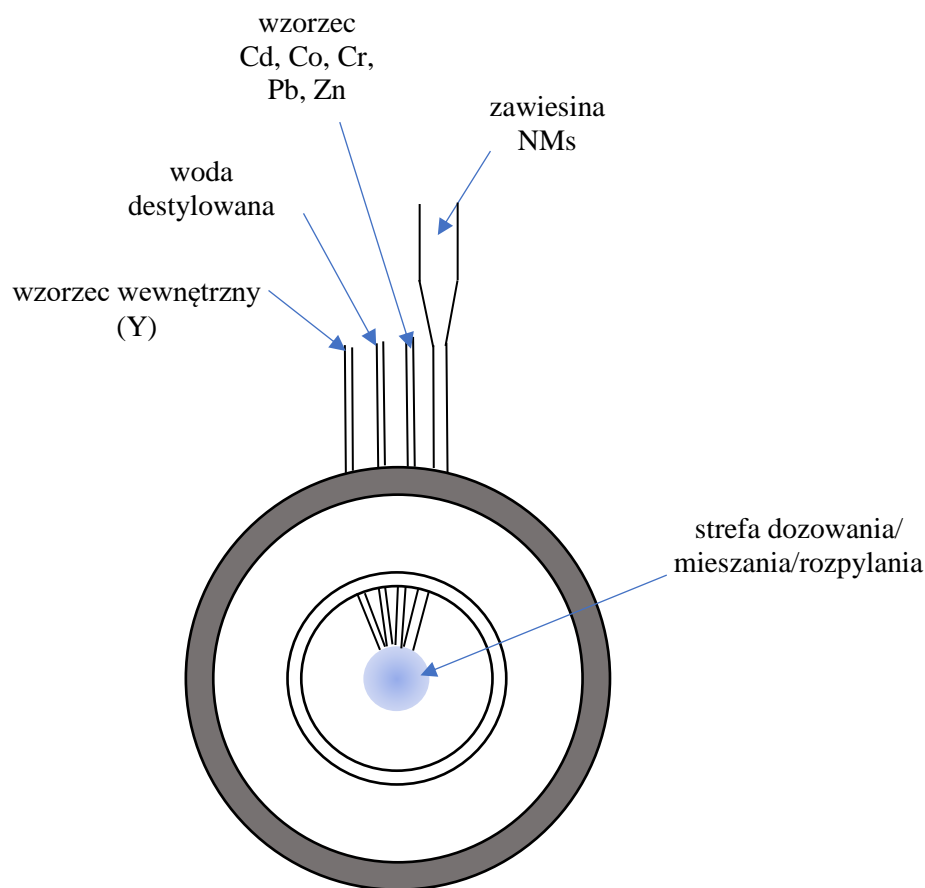
Kapilary zamontowano w rozpylaczu w ten sposób, aby ich końcówki były w bezpośrednim kontakcie ze sobą i możliwie najbliżej powierzchni płytki, umożliwiając natychmiastowe wymieszanie się próbki/odczynników (Rysunek 49) Wężyki doprowadzające roztwory do kalibracji *on-line* oraz IS, były wykonane z PTFE i miały jednakową średnicę 0,3 mm. Do wprowadzania zawiesin nanomateriałów, ze względu na ryzyko zakłócenia drożności przez cząstki stałe, do generatora wsunięto wążek teflonowy o średnicy 0,8 mm, który połączono z węzłem z PVC o średnicy 1,5 mm, zamontowanym na pompie perystaltycznej za pomocą zewnętrznego łącznika. W trakcie wszystkich doświadczeń mierzono stosunek sygnału oznaczanych składników do sygnału itru.



Rysunek 47. Schemat techniki DMSPE-USS-MIP OES.



Rysunek 48. Dozownik ultradźwiękowy.



Rysunek 49. Układ kapilar w mikrorozpylaczu ultradźwiękowym.

3.5.4.3. Ablacja laserowa

Przygotowaną próbkę (nanomateriały ze wzbogaconymi metalami, zebrane na filtrze celulozowym) umieszczono na plastikowej podkładce i zabezpieczono za pomocą taśmy klejącej, aby zapobiec przemieszczeniu się podczas odparowania. W celu wyeliminowania efektów matrycowych pochodzących od podkładki, pod właściwą próbką umieszczono dodatkowy filtr. Podkładkę wraz z filtrem umieszczono w wysuwanej części regulowanego stolika, następnie całość umieszczono w komorze ablacyjnej.

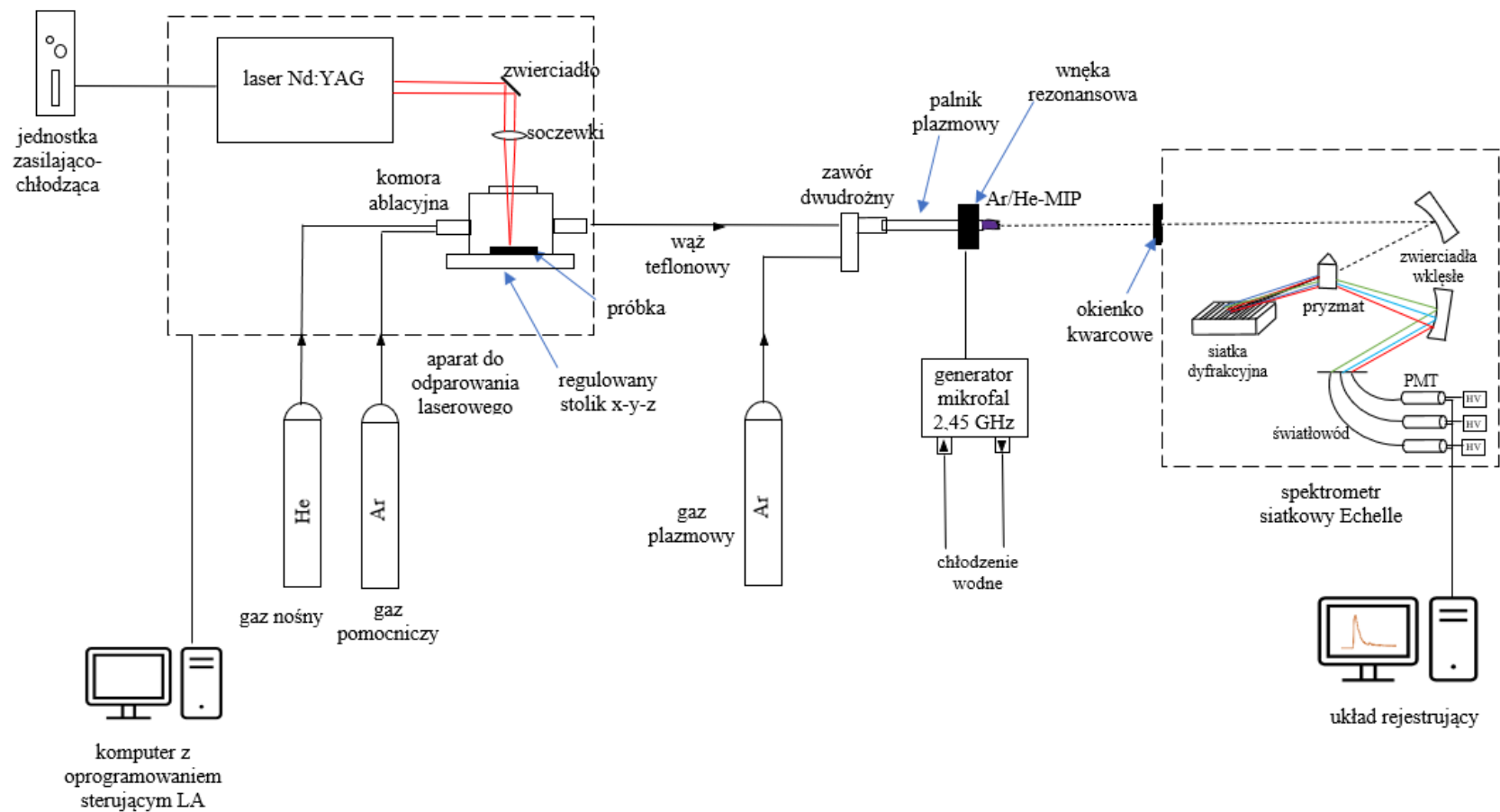
Przed rozpoczęciem odparowania, układ omywano gazem obojętnym (Ar) przez 60 sekund w celu pozbycia się ewentualnych cząstek stałych/aerozolu w komorze. Przeprowadzono wstępne doświadczenia związane z wyborem odpowiedniego trybu

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

odparowania. Tryb punktowy, ze względu na niewielką grubość próbki, nie zapewniał dostatecznej ilości atomów oznaczanych metali w plazmie. Zdecydowano się na odparowanie nanomateriałów z powierzchni w trybie półciągłym. W tym celu próbkę naświetlano wiązką lasera na trzech, ok. 2 milimetrowych odcinkach, rozmieszczonych równoległe, z prędkością skanowania 1 mm s^{-1} . Powstałą chmurę aerozolu/cząstek stałych wprowadzono w strumieniu mieszaniny Ar/He wężem teflonowym do MIP. Dla każdej próbki przeprowadzono po trzy serie z trzech różnych miejsc, otrzymując łącznie 9 sygnałów analitycznych (Rysunek 50.). Przed rozpoczęciem pracy z kolejną próbką, układ ponownie omywano gazem obojętnym przez 60 s. Parametry pracy lasera regulowano za pomocą programu Axiom. Schemat techniki łączonej LA–MIP OES przedstawiono na Rysunku 51.



Rysunek 50. Próbką po odparowaniu laserowym.



Rysunek 51. Schemat systemu mikropróbki z zastosowaniem odparowania laserowego i detekcją MIP OES.

3.5.5. Procedura optymalizacji

Parametry wpływające na pracę opracowanych systemów wprowadzania oraz wyładowanie mikrofalowe zoptymalizowano stosując procedurę optymalizacji metodą jednej zmiennej oraz wieloczynnikową (simpleks), z zastosowaniem programu komputerowego Multisimplex AB (Karlskrona, Szwecja). Najbardziej efektywne warunki procesu wzbogacania metali na nanorurkach, dobrano z zastosowaniem optymalizacji metodą jednej zmiennej.

Optymalizowano moc mikrofal, przepływ gazu nośnego/plazmowego, pomocniczego gazu nośnego/plazmowego, mikroobjętość zawiesiny i szybkość jej wstrzykiwania/wprowadzania, natężenia przepływu roztworów, energię wyjściową lasera, średnicę wiązki lasera, pH próbki, objętość zawiesiny nanorurek wymaganej do przeprowadzenia ekstrakcji, czas ekstrakcji, czas wymywania.

Wstępne doświadczenia z użyciem metody jednej zmiennej przeprowadzono na roztworach wzorcowych, przed optymalizacją simpleksową, w celu ustalenia wartości granicznych każdego testowanego parametru i wprowadzenia ich do używanego oprogramowania. Dla danej wartości badanej zmiennej wykonano po trzy pomiary. Pomiędzy każdym eksperymentem układ przemywano ślepą próbką w celu zapewnienia powtarzalnych wyników. Optymalizację przeprowadzono zarówno dla układu rozpylacz/komora mgielna, jak i ablacji laserowej, w celu ustalenia „rzeczywistych” warunków próbki do plazmy MIP. Jako kryterium jakości przyjęto stosunek sygnału netto do tła lub standardu wewnętrznego.

4. WYNIKI I DYSKUSJA

4.1. Wybór linii analitycznych

Odpowiednie linie analityczne oznaczanych pierwiastków dobrano w oparciu o dostępne światłowodowy w spektrometrze PLASMAQUANT 100 oraz dane literaturowe [184]. Porównywano wysokość sygnałów emisyjnych pochodzących od metali, zaadsorbowanych na cząstkach stałych, wprowadzanych do plazmy argonowej lub argonowo–helowej. W Tabeli 12 zestawiono dostępne linie analityczne chromu, cynku, kadmu, ołowiu, kobaltu. Wyboru linii dokonano na podstawie ich intensywności, będącej stosunkiem sygnału do tła (S/B, ang. *signal/background ratio*).

Tabela 12. Dostępne długości fal oznaczanych metali

| Pierwiastek | Symbol światłowodu | Długość fali [nm] | Intensywność względna [%] | Wybrana linia [nm] |
|-------------|--------------------|-------------------|---------------------------|--------------------|
| wapń | Ca3179 | 317,933 (II) | 1 | 393,366 |
| | Ca3933 | 393,366 (II) | 100 | |
| kadm | Cd2144 | 214,439 (II) | 70 | 226,502 |
| | Cd2265 | 226,502 (II) | 100 | |
| kobalt | Co2286 | 228,615 (II) | 72 | 237,863 |
| | Co2378 | 237,863 (II) | 100 | |
| chrom | Cr2055 | 205,560 (II) | 30 | 267,716 |
| | Cr2677 | 267,716 (II) | 100 | |
| | Cr3593 | 359,309 (II) | 10 | |
| potas | K4047 | 404,721 (I) | 10 | 766,491 |
| | K7664 | 766,491 (I) | 100 | |
| magnez | Mg2795 | 279,553 (II) | 30 | 285,213 |
| | Mg2852 | 285,213 (I) | 100 | |
| sód | Na3302 | 330,237 (I) | 1 | 588,995 |
| | Na5889 | 588,995 (I) | 100 | |

WYNIKI I DYSKUSJA

| | | | | |
|------|--------|--------------|-----|---------|
| ołów | Pb2203 | 220,356 (II) | 13 | |
| | Pb2833 | 283,305 (I) | 80 | 405,783 |
| | Pb4057 | 405,783 (I) | 100 | |
| itr | Y3600 | 360,073 (II) | 60 | |
| | Y3710 | 371,029 (II) | 100 | 371,029 |
| cynk | Zn2025 | 202,548 (II) | 20 | |
| | Zn2138 | 213,857 (I) | 100 | 213,857 |

(I) – linia atomowa

(II) – linia jonowa

Podczas prac z wielokanałowym mikrorozpylaczem ultradźwiękowym jako wzorzec wewnętrzny użyto itr, ponieważ jego zawartość w próbkach jest często poniżej granicy wykrywalności [151,185]. Analiza badanych próbek wód pod kątem zawartości tego pierwiastka, nie potwierdziła jego obecności. Zastosowanie tego metalu do standaryzacji wewnętrznej podczas oznaczeń technikami MIP OES oraz ICP OES zostało potwierdzone [168,171,186]. Wybrana długość fali 371,029 nm, nie powodowała zakłóceń widmowych z liniami oznaczanych składników.

4.2. Wybór systemu wprowadzania zawiesiny

Próbki zawiesin nanomateriałów wprowadzono do plazmy mikrofalowej w formie aerozolu, zawierającego cząstki stałe, za pomocą układu złożonego z rozpylacza i komory mgielnej. Ze względu na ogólną dostępność oraz wiele prac wykazujących użyteczność tego typu materiałów do wzbogacania metali ciężkich z próbek, zdecydowano się zastosować fabrycznie utlenione, wielościennie nanorurki węglowe [187]. Takie rozwiązanie umożliwia pominięcie błędu związanego z syntezą/modyfikacją materiału sorpcyjnego, co przekłada się na uniknięcie pogorszenia parametrów analitycznych opracowanych układów.

Wstępną ocenę efektywności pracy z próbkami zawiesin przeprowadzono z użyciem handlowo dostępnych rozpylaczy/mikrorozpylaczy różniących się konstrukcją

i wymiarami: koncentryczny Meinharda, rozpylacz v-rowkowy (VBPN), o przepływie burzliwym, skupionym (FFPN), o kanałach równoległych (T2002), mikrorozpylacz ultradźwiękowy (USN) oraz komór mgielnych: cyklonowej i trzech poosiowych. Ze względu na średnice wewnętrzne kapilar, część z rozpylaczy została odrzucona, ponieważ istniało poważne ryzyko zakłócenia drożności przez cząstki stałe. Doświadczenia z zastosowaniem cyklonowej komory mgielnej wykazały, że znaczna część zawiesiny nanomateriałów została utracona w wyniku uderzania cząstek stałych najpierw o ścianę komory, przeciwległą do dyszy rozpylacza, a potem o ściany boczne. Tylko niewielka część nanorurek ze wzbogaconymi pierwiastkami docierała do plazmy, co czyniło ten układ wysoce nieefektywnym. Skutkowało to niskimi sygnałami emisyjnymi oznaczanych składników lub ich brakiem. W związku z tym zrezygnowano z niej w dalszych doświadczeniach. Wprowadzanie porcji zawiesiny bezpośrednio do palnika plazmowego (z pominięciem komory mgielnej) również okazało się nieskuteczne, ponieważ przeciążenie niewielkiego obszaru wyładowania, powodowało natychmiastowe gaśnięcie plazmy.

Ostatecznie, dalsze prace optymalizacyjne przeprowadzono z użyciem rozpylacza v-rowkowego, mikrorozpylacza o przepływie skupionym, czterokanałowego mikrorozpylacza ultradźwiękowego oraz poosiowych komór mgielnych.

4.2.1. Układ rozpylacz pneumatyczny/poosiowa komora mgielna

Porównano efektywność wprowadzania i rozpylania mikroobjętości zawiesin nanorurek węglowych zawierających kadm i ołów w trybie ciągłym, z zastosowaniem mikrorozpylacza o przepływie skupionym (FFPN) oraz poprzez wstrzyknięcie porcji (DSIS) przy użyciu rozpylacza v-rowkowego (VBPN). Oba urządzenia testowano w połączeniu z komorami mgielnymi 1 oraz 2.

Pierwiastki wzbogacano na nanomateriałach z zastosowaniem ekstrakcji dyspersyjnej do mikrofazy stałej (DMSPE). W celu zminimalizowania ryzyka zakłócenia drożności, wprowadzano próbki zawiesin przygotowywane z proszku o średnicy cząstek <math><32\ \mu\text{m}</math>.

4.2.1.1. Optymalizacja parametrów pracy układu rozpylacz pneumatyczny/poosiowa komora mgielna

Proces optymalizacji parametrów wpływających na transport i rozpylanie oraz wyładowanie mikrofalowe, przeprowadzono wstępnie z zastosowaniem wodnego roztworu wzorcowego, zawierającego kadm i ołów o stężeniu 10 mg L^{-1} , metodą jednej zmiennej (zmiana jednego parametru podczas gdy inne są stałe). Pozwoliło to na ustalenie wartości granicznych optymalizowanych parametrów dla programu komputerowego MultiSimplex. Po przeprowadzeniu optymalizacji metodą chemometryczną sprawdzono poprawność wyznaczonych parametrów tą metodą dla próbek zawiesinowych.

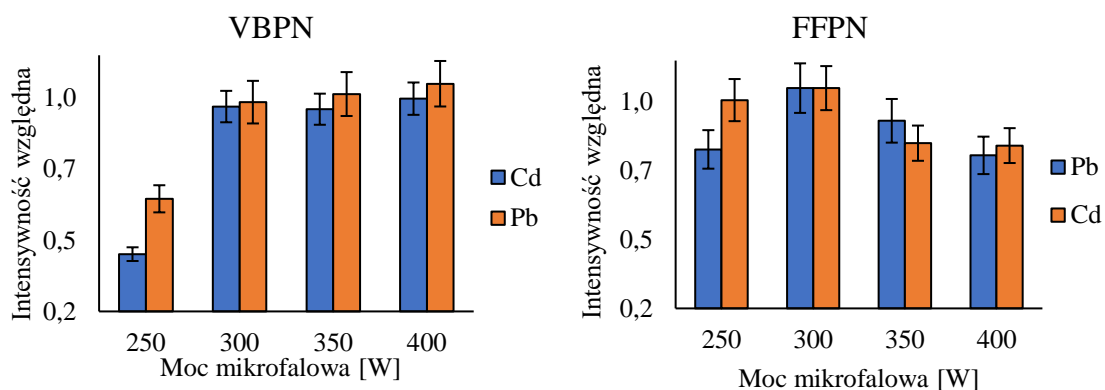
Optymalizowano przepływ gazu rozpylającego/nośnego/plazmowego (Ar), gazu plazmowego (He), mikroobjętość zawiesiny i szybkość jej wprowadzania/ wstrzykiwania oraz czas wymywania.

4.2.1.1.1. Moc mikrofalowa

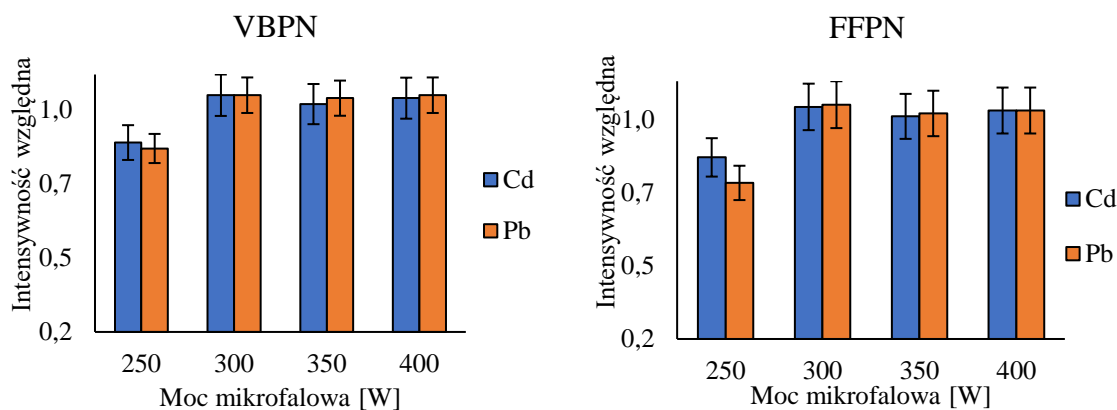
Moc plazmy mikrofalowej jest kluczowym parametrem w optycznej spektrometrii emisyjnej. Zastosowana prostokątna wnęka rezonansowa o rozkładzie pola TE_{101} umożliwia uzyskanie stabilnego wyładowania mikrofalowego w argonie lub mieszaninie Ar/He, przy mocy powyżej 100 W.

Plazma obciążona cząstkami stałymi wymaga jednak dostarczenia wyższych mocy w celu odparowania rozpuszczalnika oraz atomizacji/wzbudzenia/ionizacji oznaczanych składników w porównaniu z wprowadzaniem aerozolu [188]. Dla każdego układu rozpylacz/komora mgielna, moc optymalizowano w zakresie 250–400 W (Rysunek 52, 53.). Moc mikrofalowa powyżej 300 W, nie wpływa znacząco na wielkość sygnałów analitycznych kadmu i ołowiu.

Stosowanie wyższych mocy znacząco przyspiesza korozję termiczną palnika plazmowego. Skutkuje to zwiększeniem adsorpcji składników na wewnętrznej ścianie rurki kwarcowej, co z kolei wydłuża czas wymywania (efekt pamięci) lub może prowadzić do całkowitego zniszczenia palnika [189]. W związku z tym do dalszych doświadczeń zastosowano moc mikrofalową wynoszącą 300 W.



Rysunek 52. Wpływ mocy mikrofalowej na intensywność sygnału kadmu i ołowiu dla komory 1.



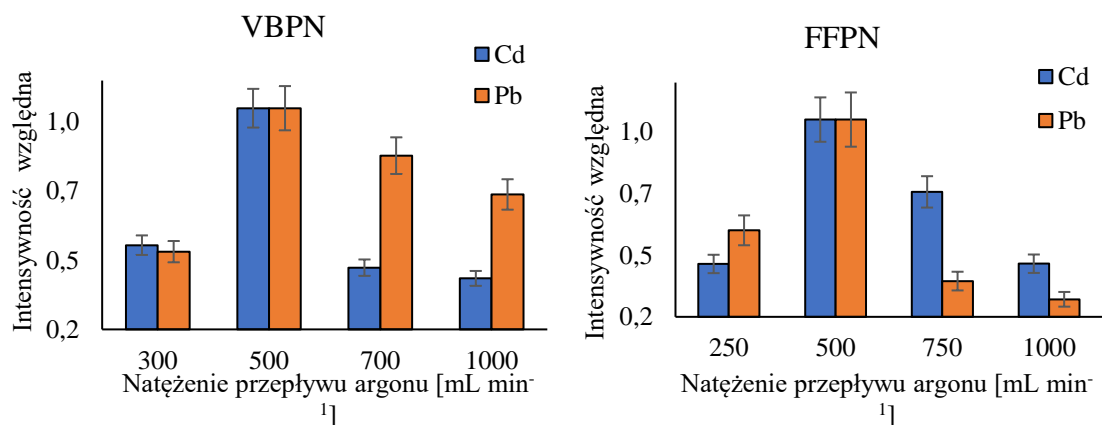
Rysunek 53. Wpływ mocy mikrofalowej na intensywność sygnału kadmu i ołowiu dla komory 2.

4.2.1.1.2. Natężenie przepływu gazu rozpylającego/nośnego/plazmowego

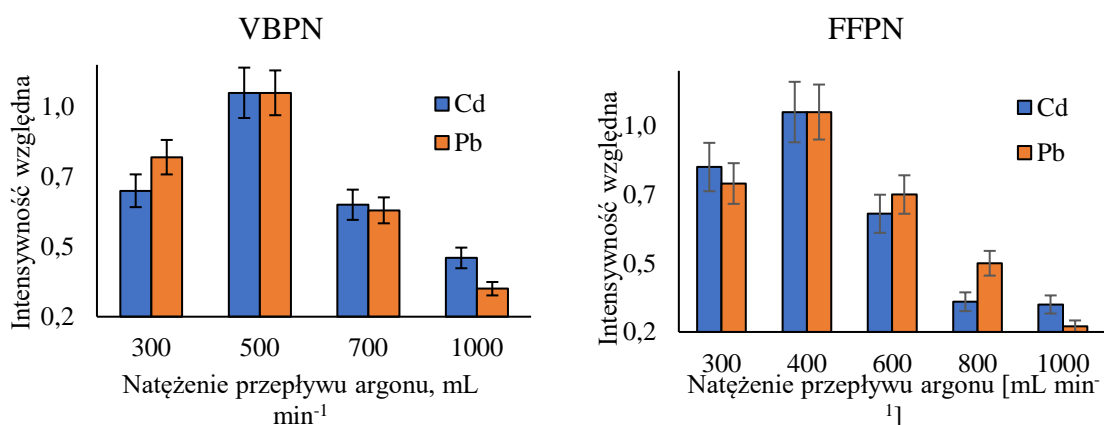
Zaobserwowano zasadniczy wpływ natężenia przepływu użytego gazu rozpylającego/nośnego/plazmowego na wielkość sygnałów emisyjnych oznaczanych składników. W przypadku obu badanych rozpylaczy pneumatycznych i obu komór mgielnych, używano argonu. Stabilne wyładowanie plazmowe w prostokątnej wnęce mikrofalowej można uzyskać przy natężeniu przepływu argonu wynoszącym 200 mL min⁻¹. Na Rysunku 54 i 55, przedstawiono wpływ natężenia przepływu argonu na

WYNIKI I DYSKUSJA

wielkość sygnałów analitycznych dla kadmu i ołowiu. Dla wszystkich układów, parametr ten optymalizowano w zakresie od 300–1000 mL min⁻¹.



Rysunek 54. Wpływ natężenia przepływu argonu na intensywność sygnału kadmu i ołowiu dla komory 1.



Rysunek 55. Wpływ natężenia przepływu argonu na intensywność sygnału kadmu i ołowiu, dla komory 2.

Podczas wprowadzania próbek zawiesin w trybie ciągłym, za pomocą FFPN obserwuje się wzrost sygnałów analitycznych dla obu pierwiastków przy przepływie argonu w przedziale od 300 do 400 mL min⁻¹, natomiast podczas pracy z VBPN, w zakresie od 300–500 mL min⁻¹. Następnie intensywności sygnałów w każdym z zastosowanych układów zaczynają spadać.

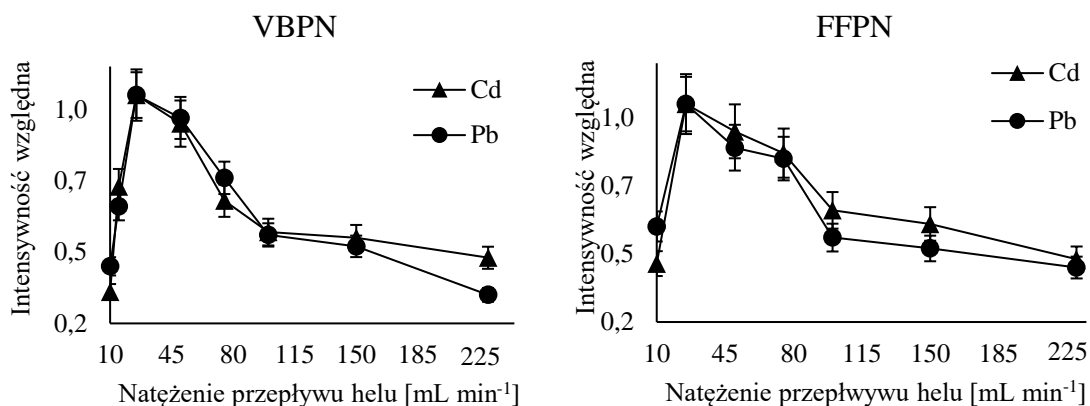
Zbyt niski przepływ gazu rozpylającego/nośnego/plazmowego uniemożliwia efektywny transport cięższych cząstek stałych w kierunku plazmy, co skutkuje niską powtarzalnością pomiarów. Zwiększenie natężenia przepływu argonu zwykle powoduje przesunięcie rozmiarów kropeł aerozolu zarówno pierwszo- jak i trzeciorzędowego w kierunku mniejszych wartości, co ułatwia atomizację/wzbudzenie/ionizację [124]. Jednak zbyt wysokie natężenie przepływu gazu, skutkuje uderzaniem kropeł/cząstek stałych o wewnętrzne ściany komory mgielnej, co prowadzi do zwiększenia strat zawiesiny/aerozolu [190]. Ponadto temperatura w obszarze wyładowania ulega obniżeniu, a czas przebywania analitów w plazmie skraca się, pogarszając warunki wzbudzenia. Zwiększanie przepływu powoduje także zwiększenie intensywności sygnału samego argonu (tła) [191]. W związku z tym do dalszych badań wybrano natężenie przepływu gazu rozpylającego/nośnego/plazmowego równe 400 mL min^{-1} dla FFPN, zamontowanego do obu komór mgielnych oraz 500 mL min^{-1} dla VBPN podłączonego do komory 1 i 2.

4.2.1.1.3. Natężenie przepływu gazu plazmowego

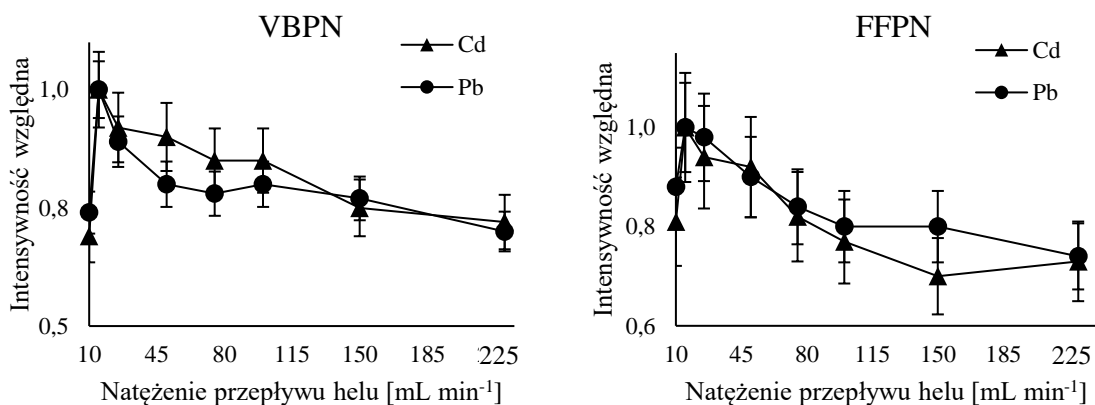
Zbadano także wpływ dodatku gazu plazmowego na wielkość emisji. Z analizy danych literaturowych wynika, że taki zabieg może poprawić warunki wzbudzenia w argonowej plazmie MIP [192,193]. W związku z tym, dla obu komór mgielnych i obu rozpylaczy, zastosowano hel, o potencjale wzbudzenia 24,6 eV (potencjał wzbudzenia argonu wynosi 15,75 eV) [125].

Parametry analityczne dla każdego układu rozpylacz/komora mgielna, porównano zarówno w czystej plazmie argonowej jak również mieszaninie Ar/He. W przypadku komory 2, dodatkowy gaz wprowadzano bocznym króćcem, zamontowanym w komorze, natomiast podczas pracy z komorą 1, ze względu na brak dodatkowych króćców, zastosowano zewnętrzne złącze T. Natężenie przepływu optymalizowano w zakresie od $10\text{--}225 \text{ mL min}^{-1}$ (Rysunek 56, 57.).

WYNIKI I DYSKUSJA



Rysunek 56. Wpływ natężenia przepływu helu na intensywność sygnału kadmu i ołowiu, dla komory 2.



Rysunek 57. Wpływ natężenia przepływu helu na intensywność sygnału kadmu i ołowiu, dla komory 1.

Po przeprowadzeniu doświadczeń zaobserwowano, że w przypadku komory 2, zarówno w połączeniu z VBPN jak i FFPN, dodatek helu wynoszący 25 mL min⁻¹ pozwolił uzyskać najwyższe sygnały dla obu metali. Zwiększenie natężenia przepływu gazu plazmowego skraca czas przebywania oznaczanych składników w plazmie. Ponadto wzrost zawartości helu w gazie plazmowym powoduje zmniejszenie gęstości elektronowej, co może pogarszać warunki wzbudzenia [192].

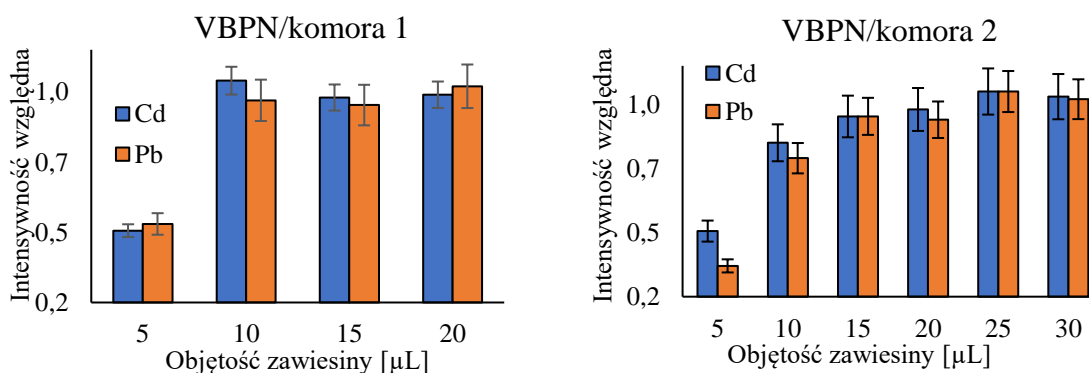
Natomiast dla komory 1, w optymalizowanym zakresie, nie zaobserwowano znaczącego wpływu tego gazu na warunki wzbudzenia (maksymalną intensywność sygnałów uzyskano przy natężeniu przepływu równego 15 mL min⁻¹ dla obu rozpylaczy). Wskazuje to, że podczas bezpośredniego wstrzykiwania zawiesiny do plazmy (w trybie

nieciągląym), kluczowymi parametrami są wymiary komory mgielnej. Średnica wejściowa komory 1 jest o 4 mm większa niż komory 2, co pozwoliło na lepsze formowanie strumienia i zmniejszenie strat aerozolu trzeciorzędowego. Należy również zauważyć, że podczas pracy z komorą 2, hel pełnił funkcję gazu nośnego i plazmowego. Gdy stosowano komorę 1, argon i hel działały również jako gazy rozpylające/nośne/plazmowe. Zaobserwowano, że natężenie przepływu argonu w większym stopniu wpływa na intensywność emisji niż hel.

4.2.1.1.4. Mikroobjętość wprowadzanej/wstrzykiwanej próbki zawiesinowej i szybkość dozowania

Objętość wprowadzanej lub wstrzykiwanej zawiesiny oraz szybkość dostarczania do palnika jest bardzo ważnym parametrem, ponieważ wpływa na ilość obecnych w plazmie atomów oznaczanych pierwiastków. Porównano technikę wstrzykiwania zawiesiny, przy użyciu VBPN, z ciągłym wprowadzaniem próbki za pomocą FFPN. Przeprowadzono optymalizację z zastosowaniem zawiesiny nanomateriałów węglowych, przygotowanej zgodnie z procedurą opisaną w punkcie 3.5.3. Do wzbogacania oznaczanych składników użyto roztwór wzorcowy o stężeniu $100 \mu\text{g L}^{-1}$.

Podczas pracy z rozpylaczem v-rowkowym, objętość wstrzykiwanej zawiesiny w trybie nieciągląym (DSIS) optymalizowano w zakresie od 5–20 μL oraz od 5–30 μL , odpowiednio dla komory mgielnej 1 i 2. Na Rysunku 58 przedstawiono wykres zależności wielkości sygnałów emisyjnych dla kadmu i ołowiu od objętości wstrzykiwanej zawiesiny dla VBPN połączonego z komorami 1 i 2.



Rysunek 58. Wpływ objętości wstrzykiwanej zawiesiny na intensywność sygnału kadmu i ołowiu.

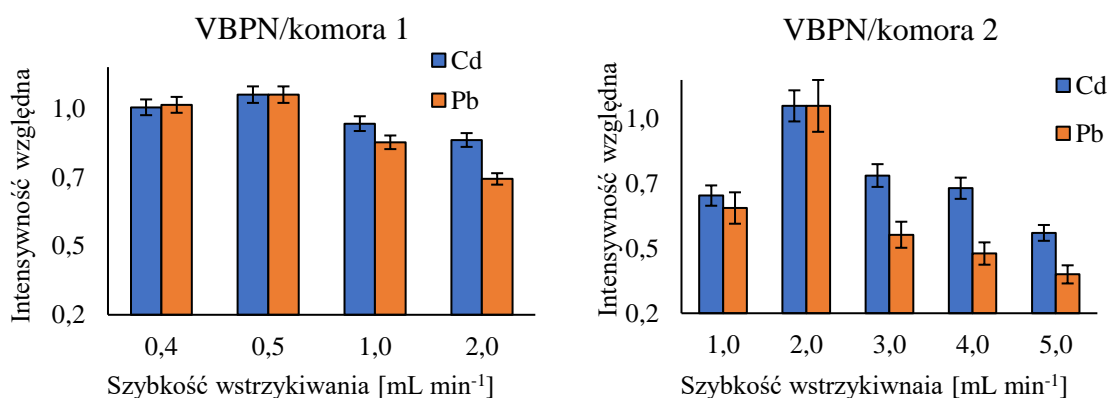
WYNIKI I DYSKUSJA

Zaobserwowano, że w miarę zwiększania objętości wstrzykiwanej do plazmy zawiesiny, intensywność sygnału dla Cd i Pb wzrasta. Dla VBPN, objętość próbki powyżej 10 μL nie wpływała znacząco na wielkość sygnału analitycznego.

Należy podkreślić, że zastosowane poosiowe komory mgielne są przeznaczone do wprowadzania mikroobjętości. Wprowadzanie większych porcji powodowało nagromadzenie się wody w komorach, co znacznie wydłużało czas analizy, ze względu na konieczność odparowania rozpuszczalnika. Ponadto rozpylanie/wstrzykiwanie większych objętości próbek powodowało aglomerację cząstek stałych na wewnętrznych ściankach komory, co znacząco wpływało na efekt pamięci. Uwzględniając powyższe obserwacje jako wartość optymalną wybrano 10 μL .

W przypadku komory 2 zaobserwowano podobną zależność, jednak obecność dodatkowego króćca, odpowiedzialnego za odprowadzenie nadmiaru cieczy umożliwiło przeprowadzenie optymalizacji w szerszym zakresie. Powyżej 30 μL , znaczna część nanorurek osadzała się na ściankach komory, co wydłużało czas przemywania lub wymuszało konieczność ręcznego czyszczenia. W związku z tym do dalszych doświadczeń wybrano wartość 30 μL .

Wpływ szybkości wstrzykiwania (w trybie nieciągłym) porcji próbki na intensywności sygnałów kadmu i ołowiu, przy użyciu rozpylacza v-rowkowego, pokazano na Rysunku 59.



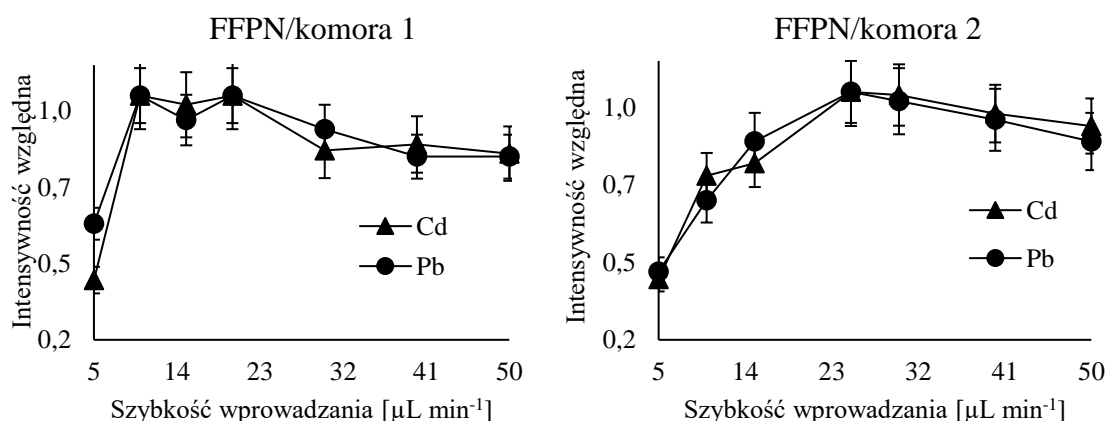
Rysunek 59. Wpływ szybkości wstrzykiwania próbki na intensywność sygnału kadmu i ołowiu dla VBPN.

Dla komory 1 ten parametr optymalizowano w zakresie 0,4–2,0 mL min⁻¹, natomiast dla komory 2 w przedziale 1,0–5,0 mL min⁻¹. Jak wynika z powyższego wykresu, zarówno

WYNIKI I DYSKUSJA

dla kadmu jak i ołowiu, wstrzykiwanie z szybkością powyżej $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ (komora 1) oraz $2,0 \text{ mL min}^{-1}$ (komora 2), powoduje spadek intensywności sygnałów. W przypadku rozpylania pneumatycznego w miarę zwiększania szybkości przepływu, rozkład wielkości kropeł aerozolu pierwszorzędowego przesuwają się w kierunku większych średnic [194,195]. Zbyt szybkie dostarczanie próbki do dyszy rozpylacza, może spowodować nieefektywne rozpylenie/przeniesienie w kierunku plazmy (osadzanie się cząstek stałych na ściankach komory i/lub zalewanie komory). Wstrzykiwanie mikroobjętości ze zbyt małą prędkością, powoduje tzw. ogonowanie piku, uniemożliwiające prawidłowe określenie intensywności sygnału analitycznego. Jako optymalną wartość szybkości wstrzykiwania zawiesiny do plazmy MIP wybrano $0,5 \text{ mL min}^{-1}$, dla komory 1 oraz $2,0 \text{ mL min}^{-1}$ dla komory 2.

Użycie mikrorozpylacza o przepływie skupionym FFPN do wstrzykiwania mikroobjętości zawiesiny (w trybie nieciągłym) było niemożliwe, ponieważ bardzo mała średnica kapilary wewnętrznej ($150 \mu\text{m}$) oraz przewodu doprowadzającego próbkę powodowała wydłużanie warstwy zawiesiny w kapilarze, co również skutkowało ogonowaniem piku. W związku z tym, zdecydowano się zastosować FFPN do ciągłego wprowadzania próbki z szybkością rzędu $\mu\text{L min}^{-1}$ i rejestrowania sygnałów analitycznych przy użyciu odpowiedniego programu. Optymalizacji zmiennej dla obu komór mgielnych dokonano w zakresie od $5\text{--}50 \mu\text{L min}^{-1}$ (Rysunek 60.).



Rysunek 60. Wpływ szybkości wprowadzania zawiesiny na intensywność sygnału kadmu i ołowiu dla FFPN.

WYNIKI I DYSKUSJA

Wraz ze wzrostem szybkości wprowadzania zawiesiny do plazmy, intensywność sygnału dla kadmu i ołowiu wzrasta, osiągając wartość maksymalną przy 10 i 25 $\mu\text{L min}^{-1}$, odpowiednio dla poosiowej komory mgielnej 1 i 2. Wynika to z większej liczby wzbudzanych w plazmie atomów. Powyżej tych wartości obserwowany jest spadek emisji Cd i Pb, co jest efektem przesunięcia rozkładu wielkości kropeł aerozolu pierwszorzędowego w kierunku większych średnic [196,197]. Uwzględniając powyższe obserwacje wybrano optymalną szybkość wprowadzania równą 10 $\mu\text{L min}^{-1}$ dla układu FFPN/komora 1 oraz 25 $\mu\text{L min}^{-1}$ dla układu FFPN/komora 2.

Należy podkreślić, że podczas optymalizacji parametrów pracy rozpylacza FFPN, często dochodziło do zakłócenia drożności urządzenia, spowodowanego osadzaniem się i aglomeracją cząstek nanomateriału wewnątrz kapilary. Skutkowało to niestabilnym wyładowaniem plazmowym lub nawet koniecznością przerwania doświadczeń w celu ręcznego udrożnienia.

Kompromisowe wartości optymalizowanych parametrów dla systemu wstrzykiwania zawiesiny z zastosowaniem VBPN zestawiono w Tabeli 13, natomiast dla systemu wprowadzania w trybie ciągłym, przy użyciu FFPN w Tabeli 14.

Tabela 13. Optymalne parametry pracy układu wstrzykiwania zawiesiny z zastosowaniem rozpylacza VBPN

| Zmienna | Zakres pomiarowy | | Metoda jednej zmiennej | | Metoda simpleksowa | | Wybrana wartość | |
|---|------------------|------------|------------------------|----------|--------------------|----------|-----------------|----------|
| | komora 1 | komora 2 | komora 1 | komora 2 | komora 1 | komora 2 | komora 1 | komora 2 |
| Moc mikrofalowa [W] | 250 – 400 | 250 – 400 | 300 | 300 | 298 | 295 | 300 | 300 |
| Natężenie przepływu argonu [mL min ⁻¹] | 300 – 1000 | 300 – 1000 | 500 | 500 | 500 | 505 | 500 | 500 |
| Natężenie przepływu helu [mL min ⁻¹] | 10 – 225 | 10 – 225 | 15 | 25 | 14 | 25 | 15 | 25 |
| Objętość wstrzykiwanej zawiesiny (tryb nieciągły) [μL] | 5 – 20 | 5 – 30 | 10 | 25 | 10 | 30 | 10 | 25 |
| Szybkość wprowadzania zawiesiny [mL min ⁻¹] | 0,4 – 2,0 | 1,0 – 5,0 | 0,5 | 2,0 | 0,5 | 1,8 | 0,5 | 2,0 |

Tabela 14. Optymalne parametry pracy układu wprowadzania zawiesiny w trybie ciągłym z zastosowaniem rozpylacza FFPN

| Zmienna | Zakres pomiarowy | | Metoda jednej zmiennej | | Metoda simpleksowa | | Wybrana wartość | |
|---|------------------|------------|------------------------|----------|--------------------|----------|-----------------|----------|
| | komora 1 | komora 2 | komora 1 | komora 2 | komora 1 | komora 2 | komora 1 | komora 2 |
| Moc mikrofalowa [W] | 250 – 400 | 250 – 400 | 300 | 300 | 295 | 302 | 300 | 300 |
| Natężenie przepływu argonu [mL min ⁻¹] | 300 – 1000 | 300 – 1000 | 400 | 400 | 420 | 450 | 400 | 400 |
| Natężenie przepływu helu [mL min ⁻¹] | 10 – 225 | 10 – 225 | 15 | 25 | 16 | 25 | 15 | 25 |
| Szybkość wprowadzania zawiesiny (tryb ciągły) [μL min ⁻¹] | 5 – 50 | 5 – 50 | 10 | 30 | 10 | 28 | 10 | 30 |

4.2.2. Układ rozpylacz ultradźwiękowy/poosiowa komora mgielna

Pomyślnie przeprowadzone prace związane z rozpylaniem/wprowadzaniem próbek zawiesin nanomateriałów do plazmy mikrofalowej, przy użyciu rozpylacza pneumatycznego, skłoniły do zastosowania układu złożonego z mikrorozpylaczem ultradźwiękowym i poosiowej komory mgielnej. W oparciu o wcześniejsze doświadczenia, zdecydowano się na wprowadzanie próbek zawiesin, w trybie nieciągłym (DSIS). Postanowiono poszerzyć możliwości analityczne tej techniki, poprzez zastosowanie dozownika (USS), złożonego z generatora ultradźwiękowego, wyposażonego w cztery oddzielne króćce oraz dodatkowy do wprowadzenia gazu nośnego/plazmowego, dwóch pomp strzykawkowych, pompy perystaltycznej i kontrolera przepływu roztworu. Urządzenie połączono z dostarczoną przez producenta, poosiową komorą mgielną, wyposażoną w króćce, umożliwiające wprowadzenie dodatkowego gazu nośnego/plazmowego oraz odprowadzenie odcieku.

Dozownik użyto do wprowadzania zawiesiny nanomateriałów, roztworów do kalibracji *on-line* (wzorzec/rozcieńczalnik) i standardu wewnętrznego (IS) do źródła plazmowego. Mieszanie roztworów/cząstek stałych zachodziło *in situ* zarówno na powierzchni drgającej płytki generatora, jak i w pobliżu obszaru generowania aerozolu. Takie rozwiązanie pozwala zmniejszyć liczbę wykonywanych operacji i ryzyko zanieczyszczenia próbki/roztworów oraz skrócić czas analizy.

Możliwości analityczne techniki DMSPE–USS–MIP OES sprawdzono oznaczając kadm, chrom, kobalt, ołów i cynk. Dla każdej kolejnej wartości optymalizowanych parametrów wykonano po trzy powtórzenia.

4.2.2.1. Optymalizacja parametrów pracy układu rozpylacz ultradźwiękowy/poosiowa komora mgielna

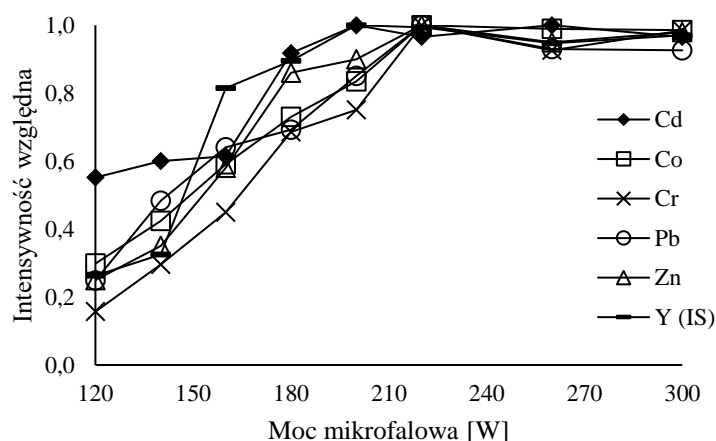
Podobnie, jak w przypadku układu rozpylacz pneumatyczny/komora mgielna, wstępne doświadczenia optymalizacyjne metodą jednej zmiennej, przeprowadzono z zastosowaniem wodnego roztworu wzorcowego, zawierającego oznaczane pierwiastki o stężeniu 10 mg L⁻¹. W ten sposób określono warunki brzegowe dla procedury

wieloczynnikowej (simpleks). Po przeprowadzeniu optymalizacji metodą chemometryczną sprawdzono poprawność wyznaczonych parametrów tą metodą dla próbek zawiesin nanomateriałów. Dokonano oceny każdej z czterech króćców doprowadzających pod kątem efektywności rozpylania i stwierdzono, że wybór kanału nie wpływa na intensywność sygnału [198].

Optymalizowano moc plazmy, przepływ gazu nośnego/plazmowego (Ar), pomocniczego gazu nośnego/plazmowego (He), natężenie przepływu wzorca kalibracyjnego oraz wzorca wewnętrznego, mikroobjętość zawiesiny i szybkość jej dozowania oraz czas wymywania.

4.2.2.1.1. Moc mikrofalowa

Na Rysunku 61 przedstawiono wpływ mocy mikrofalowej na intensywności sygnałów Cd, Co, Cr, Pb, Y oraz Zn. Optymalizację parametru przeprowadzono w zakresie 120–300 W.



Rysunek 61. Wpływ mocy mikrofalowej na intensywność sygnału oznaczanych składników dla techniki DMSPE–USS–MIP OES.

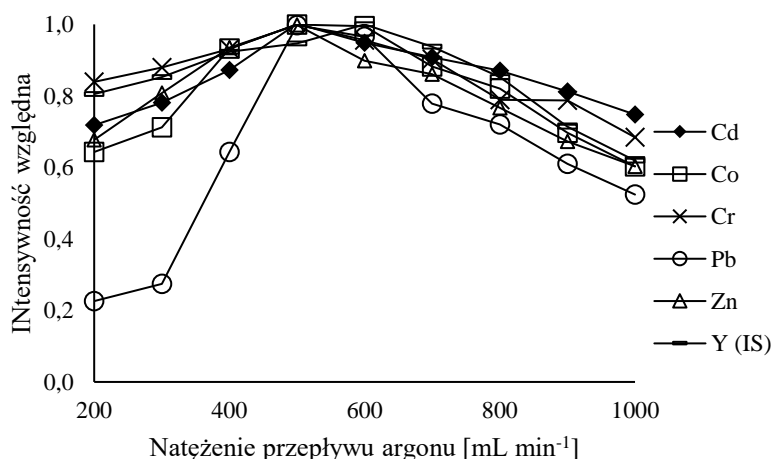
W przedziale od 120–220 W, obserwowany jest intensywny wzrost intensywności dla większości pierwiastków. Dalsze zwiększanie mocy nie wpływa na uzyskane sygnały

emisyjne. Należy wspomnieć, że zastosowanie energii ultradźwiękowej w celu rozpylania powoduje przesunięcie rozkładu wielkości kropeł aerozolu pierwszorzędowego w stronę niższych wartości średnic, co ułatwia odparowanie rozpuszczalnika i atomizację/wzbudzenie/jonizację składników zaadsorbowanych na nanomateriałach i nie wywołuje efektu wychłodzenia plazmy, w porównaniu z rozpylaniem pneumatycznym [138]. W związku z tym możliwe jest obniżenie zakresu stosowanej mocy. Ponadto stosowanie niższych mocy znacznie wydłuża żywotność palnika plazmowego. Stabilne warunki pracy i najwyższe sygnały emisji atomowej dla Cd, Co, Cr, Pb, Zn i Y, uzyskano przy mocy 220 W.

4.2.2.1.2. Natężenie przepływu gazu nośnego/plazmowego

Na Rysunku 62 przedstawiono wpływ natężenia przepływu gazu nośnego/plazmowego na intensywności sygnałów oznaczanych pierwiastków. Parametr ten optymalizowano w zakresie od 200–1000 mL min⁻¹.

Podczas prac zastosowano argon, jednak w przypadku techniki DMSPE–USS–MIP OES gaz ten nie wpływa na proces powstawania aerozolu, gdyż siłą napędową procesu rozpylania są vibracje płytki kwarcowej generatora.



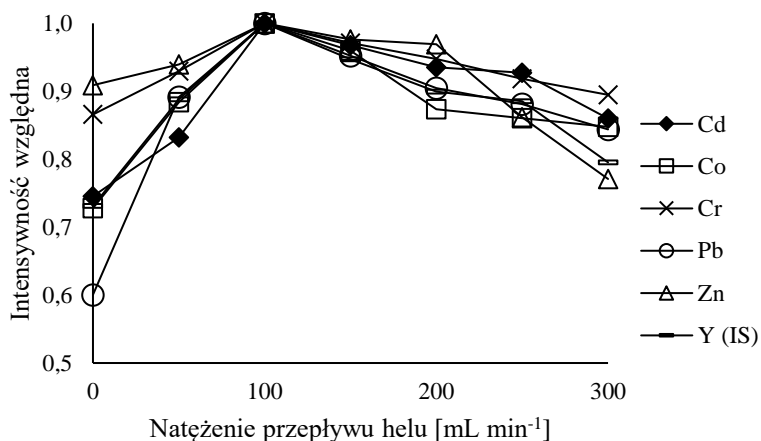
Rysunek 62. Wpływ natężenia przepływu argonu na intensywność sygnału oznaczanych składników dla techniki DMSPE–USS–MIP OES.

WYNIKI I DYSKUSJA

Dla większości oznaczanych pierwiastków obserwowany jest wzrost sygnałów analitycznych w przedziale od 200 do 500 mL min⁻¹. Powyżej 500 mL min⁻¹ następowало obniżenie intensywności, spowodowane zbyt krótkim czasem przebywania analitów w plazmie oraz obniżeniem temperatury źródła wzbudzenia. Ponadto, stosowanie wyższych przepływów gazu skutkowało stratą aerozolu/cząstek stałych, spowodowaną osadzaniem się na wewnętrznych ściankach komory. Jako optymalną (kompromisową) wartość przyjęto 500 mL min⁻¹.

4.2.2.1.3. Natężenie przepływu dodatkowego gazu nośnego/plazmowego

Jako dodatkowy (pomocniczy) gaz nośny/plazmowy zastosowano hel. Wpływ tego gazu na intensywność sygnału kadmu, kobaltu, chromu, ołowiu, cynku i itru, przedstawiono na Rysunku 63.



Rysunek 63. Wpływ natężenia przepływu helu na intensywność sygnałów dla techniki DMSPE–USS–MIP OES.

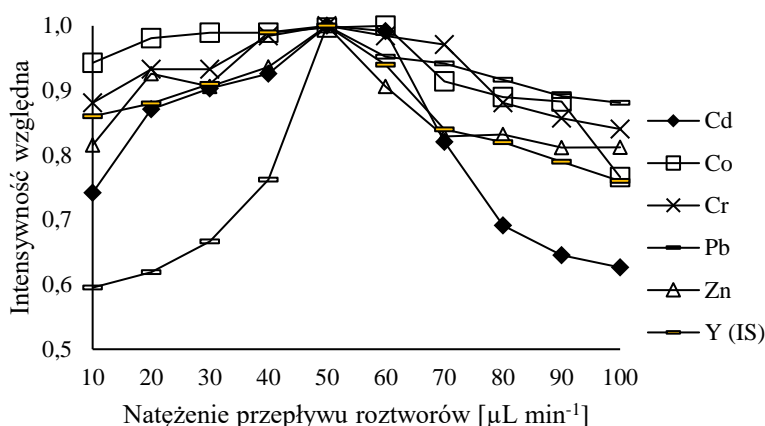
Jak wynika z powyższego wykresu, dodatek helu wpływa istotnie na emisję oznaczanych składników. Optymalizację przeprowadzono w zakresie 0–300 mL min⁻¹.

W zakresie 0–100 mL min⁻¹, następuje wzrost intensywności sygnałów. Najbardziej stabilne wyładowanie i najwyższe intensywności sygnałów oznaczanych składników uzyskano, gdy dodatek helu w gazie plazmowym wynosił około 20% (100 mL min⁻¹), co jest związane ze wzrostem temperatury elektronów [192,193]. Dalsze zwiększanie przepływu helu skutkuje obniżeniem intensywności, co wynika ze zmniejszenia gęstości elektronów w plazmie [192,199]. Zaobserwowano, że przewaga helu w gazie plazmowym znacząco przyspiesza korozję termiczną palnika. W dalszych doświadczeniach zastosowano przepływ 100 mL min⁻¹.

4.2.2.1.4. Natężenie przepływu roztworów do kalibracji *on-line* oraz wzorca wewnętrznego

Roztwór kalibracyjny o danym stężeniu sporządzano *in situ* na drgającej płycie kwarcowej dozownika poprzez wymieszanie się roztworu wzorcowego zawierającego oznaczane pierwiastki i wody destylowanej, wprowadzanych jednocześnie, osobnymi kapilarami, w zmiennym stosunku objętościowym.

Optymalizację natężenia przepływu wzorca kalibracyjnego przeprowadzono przy użyciu roztworu wzorcowego o stężeniu 1 mg L⁻¹, który dostarczano do strefy mieszania/rozpylania za pomocą pompy strzykawkowej, z szybkością w zakresie 10 – 100 µL min⁻¹ (Rysunek 64.). Aby zredukować interferencje, na powierzchnię elementu piezoelektrycznego wprowadzano osobnym wężem w trybie ciągłym roztwór wzorca wewnętrznego. Parametr optymalizowano w takim samym zakresie, przy użyciu roztworu itru o stężeniu 5 mg L⁻¹.



Rysunek 64. Wpływ natężenia przepływu roztworów do kalibracji *on-line* oraz wzorca wewnętrznego na intensywność sygnału oznaczanych składników.

Obserwowany jest wzrost intensywności sygnałów dla Cd, Co, Cr, Pb, Y oraz Zn, w przedziale 10-50 µL min⁻¹, po czym następuje spadek. Zbyt niskie, natężenie przepływu, może spowodować nieefektywne wymieszanie się odczynników, co może skutkować otrzymaniem roztworu wzorcowego o złym stężeniu. Z drugiej strony, wprowadzanie roztworu ze zbyt dużą prędkością powoduje zaburzenie pracy plazmy.

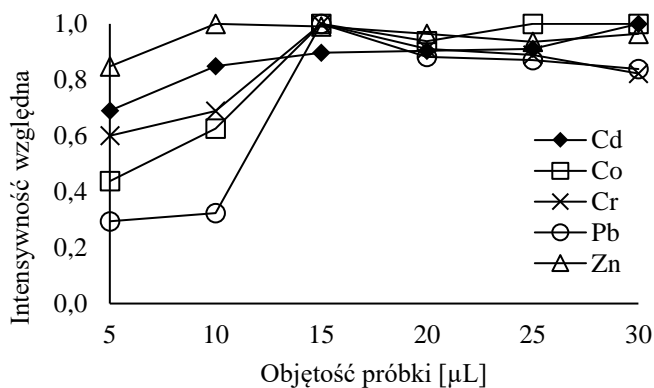
Należy zauważyć, że itr nie był wprowadzany z innymi pierwiastkami podczas procesu wzbogacania. Zastosowanie procedury *on-line* pozwoliło uniknąć ewentualnej adsorpcji tego pierwiastka na nanomateriałach. Wprowadzanie IS oddzielnym kanałem nie zaburza przepływu próbki, a system próbnika USS zapewnia odpowiednie wymieszanie roztworów.

Uwzględniając powyższe obserwacje do dalszych prac jako optymalne sumaryczne natężenie przepływu roztworów do kalibracji *on-line*, a także szybkość wprowadzania roztworu standardu wewnętrznego wybrano 50 µL min⁻¹.

4.2.2.1.5. Objętość próbki zawiesiny

Kolejnym optymalizowanym parametrem była objętość wprowadzanej zawiesiny. Próbkę dostarczano na element piezoelektryczny w formie porcji (w trybie nieciągłym).

Na Rysunku 65 przedstawiono zależność wielkości sygnałów analitycznych oznaczanych składników od objętości wstrzykniętej zawiesiny.



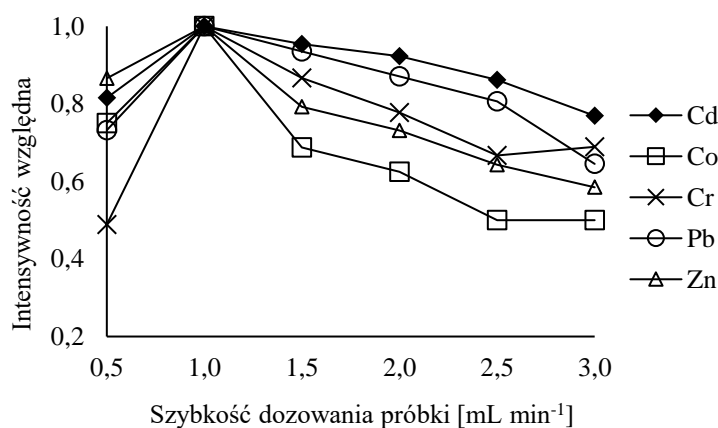
Rysunek 65. Wpływ objętości próbki na intensywność sygnału oznaczanych składników dla techniki DMSPE–USS–MIP OES.

Objętość wprowadzanej do plazmy próbki zawiesiny wpływa bezpośrednio na intensywność sygnałów. Obserwowany jest wzrost emisji dla większości składników w przedziale od 5–15 μL. Dalsze zwiększanie objętości próbki nie wpływa istotnie na wielkość sygnałów analitycznych, co jest efektem spadku efektywności transportu próbki, spowodowanej osadzaniem się cząstek stałych w przewodzie doprowadzającym oraz na ściankach komory. Jako optymalną wartość przyjęto 15 μL.

4.2.2.1.6. Szybkość dozowania próbki zawiesinowej

Innym parametrem, wpływającym na uzyskane sygnały jest szybkość dozowania porcji zawiesiny. Optymalizacje przeprowadzono w zakresie 0,5–3,0 mL min⁻¹ (Rysunek 66.).

WYNIKI I DYSKUSJA



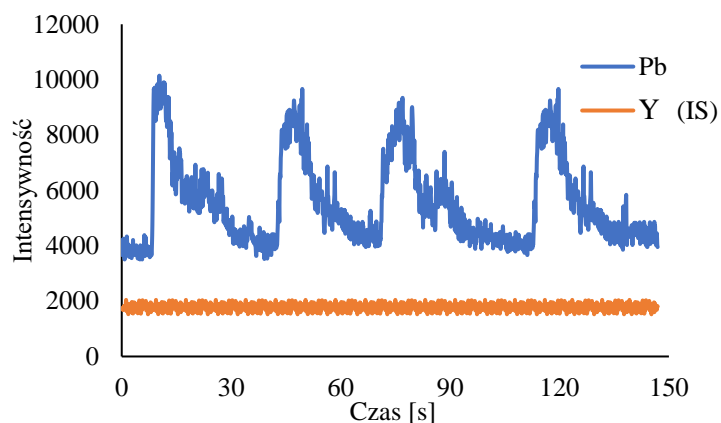
Rysunek 66. Wpływ szybkości dozowania próbki na intensywność sygnału oznaczanych składników dla techniki DMSPE–USS–MIP OES.

Dozowanie próbki zawiesinowej z szybkością poniżej 1 mL min⁻¹ powodowało, że otrzymane krótkotrwałe sygnały analityczne były niesymetryczne (tzw. ogonowanie piku), co utrudniało, bądź uniemożliwiało prawidłowe określenie intensywności. Wprowadzanie próbki z większą szybkością skutkowało obniżeniem intensywności sygnałów, co było związane z przesunięciem rozkładu wielkości kropeł aerozolu pierwszorzędowego w stronę wyższych wartości [200]. Wówczas dominującym zjawiskiem było uderzanie kropeł aerozolu o wewnętrzne ścianki komory, czego efektem było zmniejszenie wydajności transportu próbki/analitów w kierunku plazmy [201].

Równie istotnym parametrem okazał się sposób zamocowania kapilar w generatorze. Wszystkie cztery kapilary doprowadzające ułożono w bezpośrednim kontakcie ze sobą, co ułatwiało wymieszanie się próbki/roztworów. Końcówki wężyków znajdowały się w odległości ok. 0,1 mm od powierzchni kwarcowej płytki i były umieszczone w centralnej części drgającego elementu. Takie ułożenie powodowało, że drgania przetwornika nie były absorbowane przez materiał przewodów doprowadzających, co zapewniało maksymalne wykorzystanie energii ultradźwiękowej do rozpylenia [200]. W związku z tym jako optymalną wartość wybrano 1 mL min⁻¹.

Przykładowe krótkotrwałe sygnały analityczne dla ołowiu, uzyskane w wyniku wstrzyknięcia czterech porcji (15 µL) próbki zawiesinowej w warunkach kompromisowych, z zastosowaniem dozownika ultradźwiękowego przedstawiono na Rysunku 67. Na wykresie zaprezentowano również poziomą linię ciągłą, pochodzącą od wzorca wewnętrznego, wprowadzanego w trybie ciągłym.

WYNIKI I DYSKUSJA



Rysunek 67. Krótkotrwałe sygnały analityczne dla ołowiu oraz ciągły sygnał dla itru uzyskane przy użyciu techniki DMSPE-USS-MIP OES.

Czas integracji wynosił 0,1 s. Wstrzyknięcie każdej kolejnej mikroobjętości zawiesiny następowało po ustabilizowaniu się sygnału tj. po około 30 s. Kompromisowe warunki pracy układu zestawiono w Tabeli 15.

Tabela 15. Optymalne warunki pracy dla techniki DMSPE–USS–MIP OES

| Zmienna | Zakres pomiarowy | Metoda jednej zmiennej | Metoda simpleksowa | Wybrana wartość |
|--|------------------|------------------------|--------------------|-----------------|
| Moc mikrofalowa [W] | 120 – 300 | 220 | 225 | 220 |
| Natężenie przepływu argonu [mL min ⁻¹] | 200 – 1000 | 500 | 505 | 500 |
| Natężenie przepływu helu [mL min ⁻¹] | 0 – 300 | 100 | 100 | 100 |
| Szybkość wprowadzania wzorca/rozcieńczalnika [μL min ⁻¹] | 10 – 100 | 50 | 52 | 50 |
| Szybkość przepływu wzorca wewnętrznego [μL min ⁻¹] | 10 – 100 | 50 | 55 | 50 |
| Mikroobjętość zawiesiny [μL] | 5 – 30 | 15 | 12 | 15 |
| Szybkość dostarczania zawiesiny [mL min ⁻¹] | 0,5 – 3,0 | 1,0 | 1,2 | 1,0 |

4.2.3. Ablacja laserowa

Zastosowano odmienną, w porównaniu do wstrzykiwania zawiesin, koncepcję mikropróbki. Oznaczane składniki wprowadzono do MIP w formie lotnej, po odparowaniu bezpośrednio z cząstek stałych. Zastosowano laser neodymowy generujący wiązkę o długości fali 266 nm i maksymalnej energii wyjściowej 25 mJ. Aparat połączono ze spektrometrem za pomocą przełączeniowego zaworu dwudrożnego, do którego dołączono, przy użyciu końcówek adaptacyjnych, palnik kwarcowy oraz teflonowy wąż doprowadzający odparowany materiał. Zrezygnowano z użycia komory mgielnej, aby maksymalnie skrócić drogę od komory ablacyjnej do plazmy i zredukować efekt pamięci. Oznaczano kadm, kobalt, chrom, ołów i cynk.

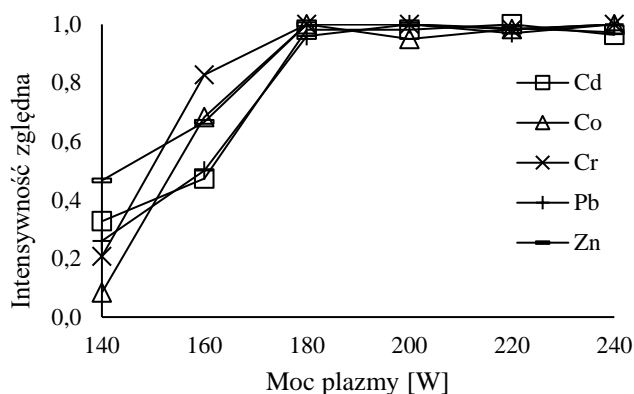
4.2.3.1. Optymalizacja parametrów pracy techniki LA–MIP OES

Podobnie jak w przypadku opisanych wcześniej systemów wprowadzania zawiesin, kompromisowe warunki pracy plazmy oraz odparowania laserowego, zastosowano procedurę optymalizacji metodą jednej zmiennej oraz wieloczynnikową.

Optymalizowano moc plazmy, natężenie przepływu gazu plazmowego, szybkość przepływu gazu nośnego i pomocniczego, energię wyjściową lasera, średnicę wiązki lasera oraz czas czyszczenia. W tym celu przygotowano próbkę do ablacji laserowej, zgodnie z procedurą opisaną w punkcie 3.5.3., z zastosowaniem roztworu wzorcowego zawierającego oznaczane składniki o stężeniu 100 $\mu\text{g L}^{-1}$.

4.2.3.1.1. Moc plazmy

Wykres przedstawiający wpływ mocy plazmy na wielkość sygnałów emisyjnych oznaczanych składników przedstawiono na Rysunku 68. Parametr optymalizowano w zakresie 140–240 W.



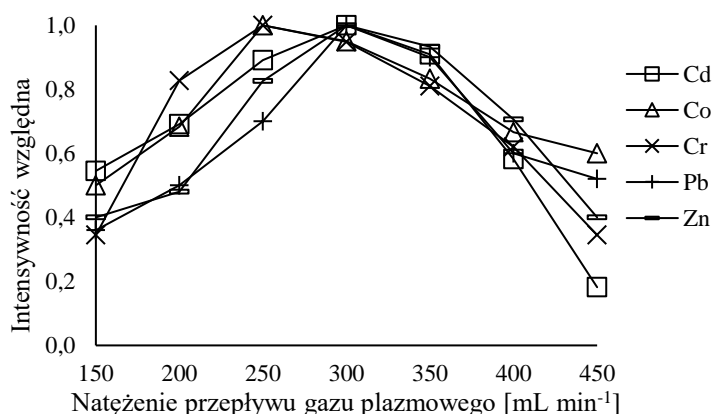
Rysunek 68. Wpływ mocy plazmy na intensywność sygnału oznaczanych składników dla techniki LA-MIP OES.

Najwyższe sygnały emisyjne są obserwowane już przy 180 W. Zastosowanie odparowania laserowego jako techniki wprowadzania pozwala przesunąć zakres stosowanej mocy mikrofal w kierunku niższych wartości. Materiał wprowadzany do źródła wzbudzenia jest pozbawiony rozpuszczalnika, w związku z czym nie występuje efekt wychłodzenia plazmy, dzięki czemu może pracować efektywniej. Do dalszych prac wybrano moc plazmy równą 180 W.

4.2.3.1.2. Natężenie przepływu gazu plazmowego

Jako gazu plazmowego użyto argonu. Na Rysunku 69 zilustrowano wpływ tego parametru na wielkość sygnałów emisyjnych oznaczanych składników. Optymalizację przeprowadzono w zakresie 150–450 mL min⁻¹.

WYNIKI I DYSKUSJA



Rysunek 69. Wpływ natężenia przepływu gazu plazmowego na intensywność sygnału oznaczanych składników dla techniki LA-MIP OES.

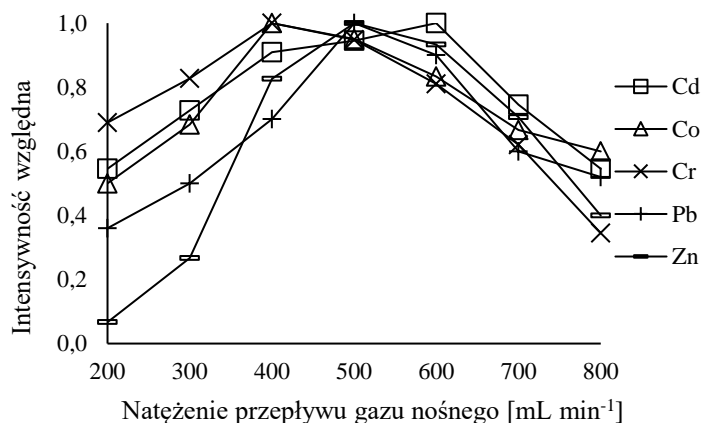
Obserwowany jest wzrost emisji dla większości składników w zakresie 150–300 mL min⁻¹, po czym następuje spadek. Zbyt niski przepływ argonu wpływa negatywnie na stabilność wyładowania plazmowego. Z kolei zbyt wysokie natężenie przepływu tego gazu powoduje obniżenie temperatury w obszarze wyładowania. Jako wartość optymalną wybrano 300 mL min⁻¹.

4.2.3.1.3. Natężenie przepływu gazu nośnego

Do transportu odparowanej próbki z komory ablacyjnej w kierunku plazmy zastosowano hel (układ oryginalny). Podczas prac wstępnych stwierdzono, że użycie tego gazu pozwala uzyskać wyższe sygnały analityczne niż w przypadku użycia argonu. Na Rysunku 70 przedstawiono wykres zależności intensywności sygnałów kadmu, kobaltu, chromu, ołowiu i cynku od natężenia przepływu gazu nośnego. Zbyt niski przepływ gazu nośnego powoduje, że większe cząstki stałe obecne w aerozolu, ze względu na swoją masę, mogą nie być transportowane w kierunku plazmy, lecz osadzać się w komorze ablacyjnej i/lub wężu łączącym komorę z palnikiem plazmowym, co skutkuje zmniejszeniem wydajności transportu próbki. Z drugiej strony za wysokie natężenie przepływu gazu wychładza plazmę oraz skraca czas przebywania oznaczanych składników w obszarze wyładowania, co wpływa na efektywność wzbudzenia/ionizacji.

WYNIKI I DYSKUSJA

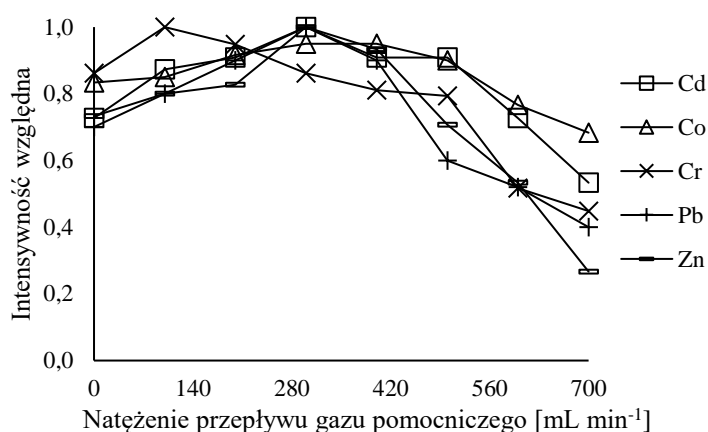
Ponadto zbyt wysoka objętość helu w stosunku do argonu, znacząco przyspiesza korozję termiczna palnika. W związku z tym jako optymalny przepływ gazu nośnego przyjęto 500 mL min^{-1} .



Rysunek 70. Wpływ natężenia przepływu gazu nośnego na intensywność sygnału oznaczanych składników dla techniki LA-MIP OES.

4.2.3.1.4. Natężenie przepływu gazu pomocniczego

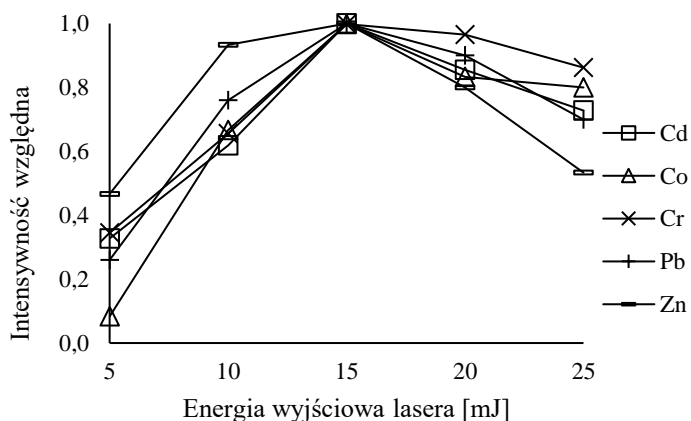
Jako gaz wspomagający zastosowano argon. Na Rysunku 71 przedstawiono zależność wielkości sygnałów analitycznych oznaczanych pierwiastków od natężenia przepływu argonu. W zakresie 0 do 400 mL min^{-1} nie zaobserwowano znaczącego wpływu tego parametru na wielkość emisji. W pozostałym zakresie intensywności sygnałów spadają, co jest wynikiem obniżenia temperatury w obrębie wyładowania oraz skróceniem czasu przebywania atomów w plazmie. Do dalszych badań wybrano więc przepływ gazu pomocniczego równy 300 mL min^{-1} .



Rysunek 71. Wpływ natężenia przepływu gazu pomocniczego na intensywność sygnału oznaczanych składników dla techniki LA-MIP OES.

4.2.3.1.5. Energia wyjściowa lasera

Bardzo ważnym parametrem związanym z zastosowaniem odparowania laserowego jako systemu wprowadzania próbek jest moc lasera, określana poprzez energię wyjściową. Na Rysunku 72 przedstawiono wpływ tego parametru na sygnały emisyjne Cd, Co, Cr, Pb i Zn. Optymalizację przeprowadzono w zakresie 5–25 mJ.



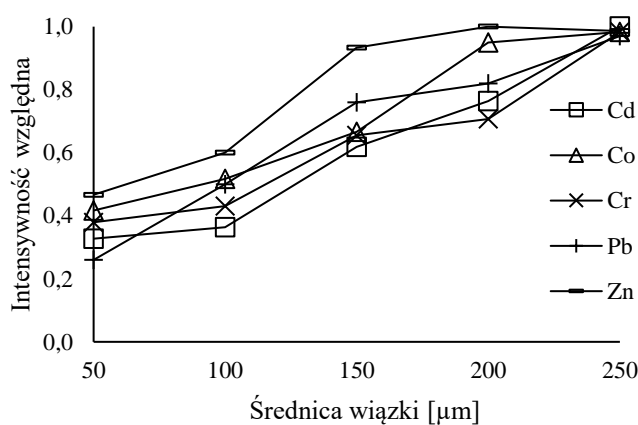
Rysunek 72. Wpływ energii wyjściowej lasera na intensywność sygnału oznaczanych składników.

WYNIKI I DYSKUSJA

Zastosowana energia promieniowania laserowego wpływa na ilość odparowanego materiału, co z kolei przekłada się na wielkość sygnałów analitycznych. Powyżej 15 mJ obserwowany jest spadek intensywności. Badana próbka charakteryzuje niewielką grubością. Wyższa moc lasera powoduje podwyższenie wartości ślepej próbki, na skutek odparowania dodatkowego celulozowego filtra znajdującego się pod próbką. Ostatecznie do dalszych prac przyjęto energię lasera 15 mJ.

4.2.3.1.6. Średnica wiązki

Równie ważnym czynnikiem jest średnica wiązki laserowej. Optymalizację dokonano w całym zakresie oferowanym przez producenta urządzenia, tj. 50–250 μm (Rysunek 73.). Wraz ze wzrostem średnicy wiązki obserwowany jest wzrost emisji dla wszystkich oznaczanych metali.



Rysunek 73. Wpływ średnicy wiązki lasera na intensywność sygnału oznaczanych składników.

Z uwagi na ablację z powierzchni próbki, zwiększanie średnicy lasera wpływa bezpośrednio na objętość wytworzonego materiału. Do dalszych badań zastosowano maksymalną dostępną średnicę wiązki 250 μm . W Tabeli 16 zestawiono optymalne warunki pracy dla techniki łączonej LA–MIP OES.

WYNIKI I DYSKUSJA

Tabela 16. Optymalne warunki pracy dla techniki LA–MIP OES

| Parametr (zmienna) | Zakres pomiarowy | Metoda jednej zmiennej | Metoda simpleksowa | Wybrana wartość |
|--|------------------|------------------------|--------------------|-----------------|
| Parametry plazmy MIP | | | | |
| Moc mikrofalowa [W] | 140 – 240 | 180 | 187 | 180 |
| Natężenie przepływu gazu plazmowego (Ar) [mL min ⁻¹] | 150 – 450 | 300 | 310 | 300 |
| Parametry ablacji laserowej | | | | |
| Natężenie przepływu gazu nośnego (He) [mL min ⁻¹] | 200– 800 | 500 | 492 | 500 |
| Natężenie przepływu gazu pomocniczego (Ar) [mL min ⁻¹] | 0 – 700 | 300 | 297 | 300 |
| Energia wyjściowa lasera [mJ] | 5 – 25 | 15 | 12 | 15 |
| Średnica wiązki lasera [μm] | 50 – 250 | 250 | 250 | 250 |

4.3. Optymalizacja procesu wzbogacania

4.3.1. pH próbki

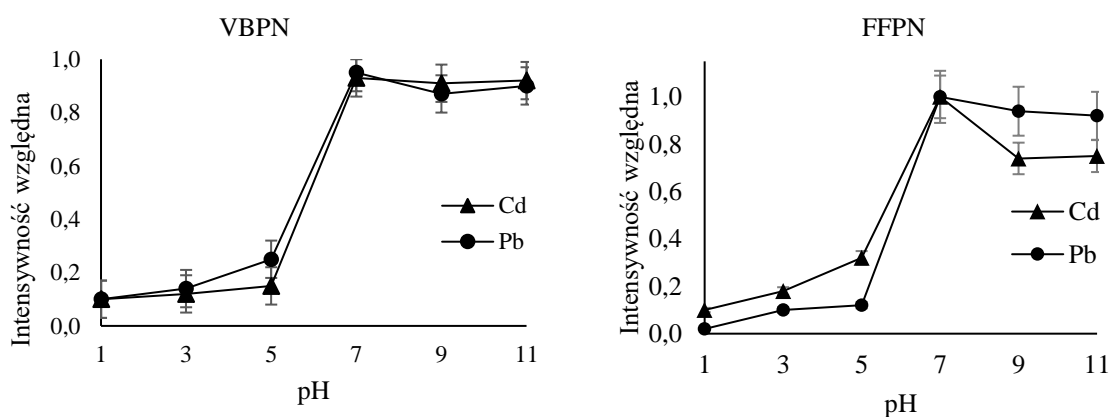
Kluczowym parametrem, wpływającym na efektywność procesu wzbogacania metali jest kwasowość próbki. W wyniku utleniania nanorurek węglowych, na powierzchni pojawiają się dodatkowe grupy funkcyjne, takie jak –OH, –COOH, których ładunek powierzchniowy zależy od pH roztworu. Wartość pH powyżej punktu zerowego $pH > pH_{PZC}$ (PZC, ang. *point of zero charge*), powoduje dysocjacje powierzchniowych grup funkcyjnych [202]. Wówczas dodatnio naładowane jony metali Me^{n+} , poprzez

WYNIKI I DYSKUSJA

wytworzenie oddziaływań elektrostatycznych, mogą być adsorbowane. Wraz ze wzrostem pH efektywność procesu rośnie, z kolei w środowisku kwaśnym będzie zachodziła desorpcja [203]. Sorpcja zależy nie tylko od obecności powierzchniowych grup funkcyjnych, pH, powierzchni właściwej i składników roztworu, ale także od jonów metali, które mają być adsorbowane. Generalnie wraz ze wzrostem elektroujemności i pierwszej stałej trwałości kompleksu, rośnie powinowactwo względem sorbentu [62,204].

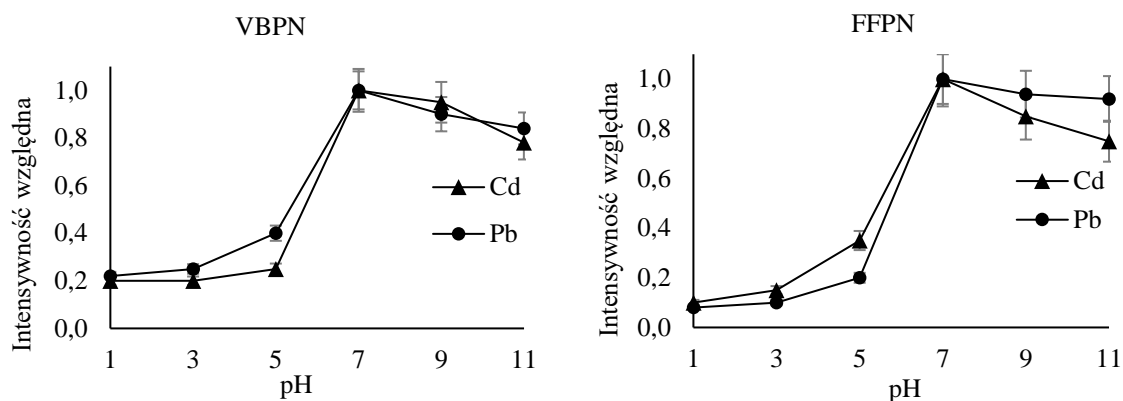
Proces wzbogacania oznaczanych metali na nanomateriałach przeprowadzono z zastosowaniem roztworu wzorcowego o stężeniu $100 \mu\text{g L}^{-1}$. Optymalizowano pH próbki wodnej, masę sorbentu oraz czas ekstrakcji, metodą jednej zmiennej.

Wpływ pH próbki na wielkości sygnałów analitycznych oznaczanych metali podczas pracy z poszczególnymi układami przedstawiono na Rysunkach 74, 75, 76 i 77. Dla wszystkich układów optymalizację przeprowadzono w zakresie od 1–11, Kwasowość próbki regulowano dodając 1 M roztwór kwasu azotowego lub wodorotlenku sodu.

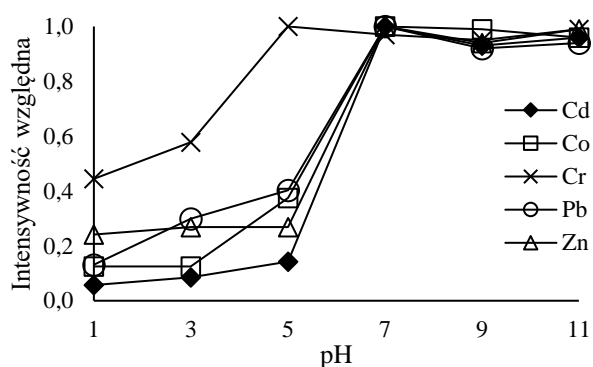


Rysunek 74. Wpływ pH na intensywność sygnału kadmu i ołowiu dla komory 1.

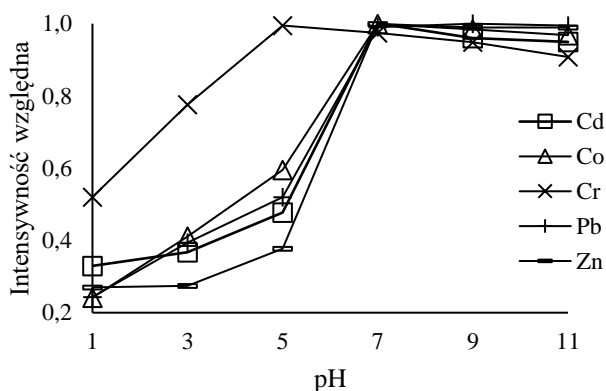
WYNIKI I DISKUSJA



Rysunek 75. Wpływ pH na intensywność sygnału kadmu i ołowiu dla komory 2.



Rysunek 76. Wpływ pH próbki na intensywność sygnału oznaczanych składników dla techniki DMSPE-USS-MIP OES.



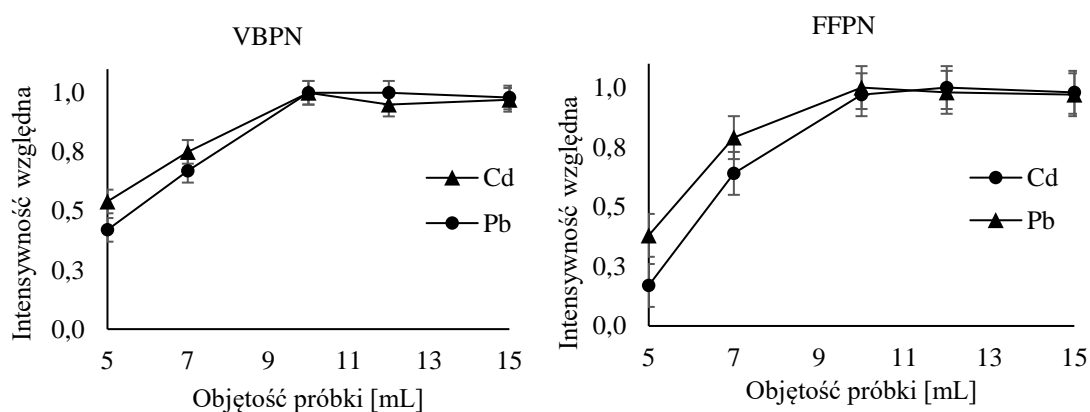
Rysunek 77. Wpływ pH próbki na intensywność sygnału oznaczanych składników dla techniki LA-MIP OES.

Dla wszystkich oznaczanych składników z wyjątkiem chromu, najwyższe sygnały analityczne otrzymano przy pH 7. W przypadku chromu najwyższą intensywność zaobserwowano przy pH 5, co wynika z bardzo małego zakresu występowania dodatnich form tego pierwiastka. Jon Cr^{3+} jest obecny w przedziale pH od 1 do ok. 4, zaś kation $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, do pH 6 [205]. W pozostałym zakresie nie zaobserwowano znaczącego wpływu tego parametru.

Jako wartość kompromisową dla wszystkich układów zastosowano pH 7.

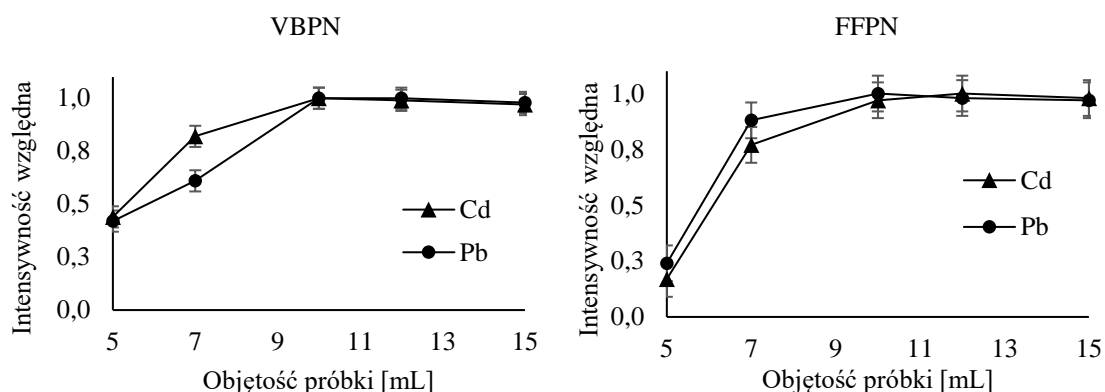
4.3.2. Objętość próbki

Istotnym parametrem wpływającym na uzyskiwane sygnały analityczne jest objętość próbki wodnej użytej podczas procesu wzbogacania metali. Możliwość wydzielania/wzbogacania oznaczanych składników z większej objętości znacząco wpływa na osiągnięte parametry analityczne [206]. Na Rysunkach 78 i 79 przedstawiono wykresy zależności intensywności sygnałów dla kadmu i ołowiu dla zastosowanych układów rozpylacz pneumatyczny/poosiowa komora mgielna. Natomiast na Rysunku 80 zobrazowano tę zależność dla kadmu, kobaltu, chromu, ołowiu i cynku, dla techniki DMSPE–USS–MIP OES. Optymalizacji dokonano w zakresie 5–15 mL.

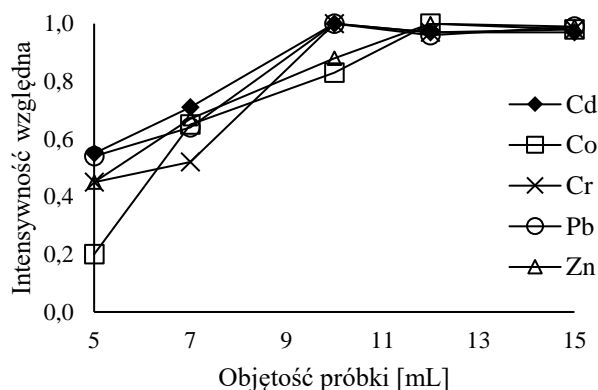


Rysunek 78. Wpływ objętości próbki użytej do wzbogacania na intensywność sygnału kadmu i ołowiu dla komory 1.

WYNIKI I DISKUSJA



Rysunek 79. Wpływ objętości próbki użytej do wzbogacania na intensywność sygnału kadmu i ołowiu dla komory 2.

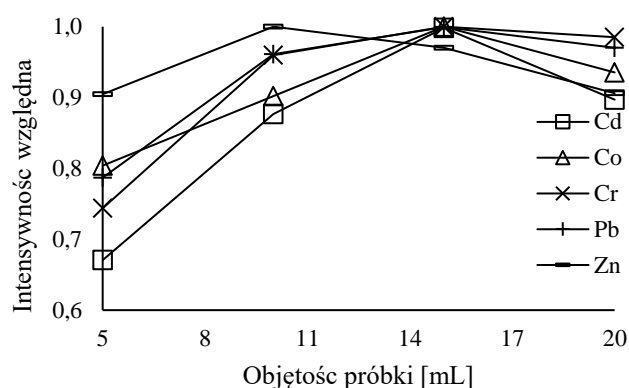


Rysunek 80. Wpływ objętości próbki na intensywność sygnału oznaczanych składników dla techniki DMSPE-USS-MIP OES.

We wszystkich przypadkach obserwowany jest wzrost sygnałów w przedziale 5–10 mL. Dalsze zwiększanie objętości próbki skutkuje ustabilizowaniem się wielkości emisji oznaczanych składników, co może być związane z utrudnionym dostępem do miejsc aktywnych lub ich brakiem. Ostatecznie jako wartość optymalną dla wszystkich układów przyjęto 10 mL.

Podczas przygotowywania próbek do odparowania laserowego, zakres poszerzono do 20 mL (Rysunek 81.). W przedziale od 15–20 mL nie zauważono znaczącego wpływu tego parametru na wielkość emisji, co może wynikać z braku dostępnych miejsc aktywnych, zdolnych wiązać jony metali. W związku z tym do dalszych badań użyto 15 mL próbki.

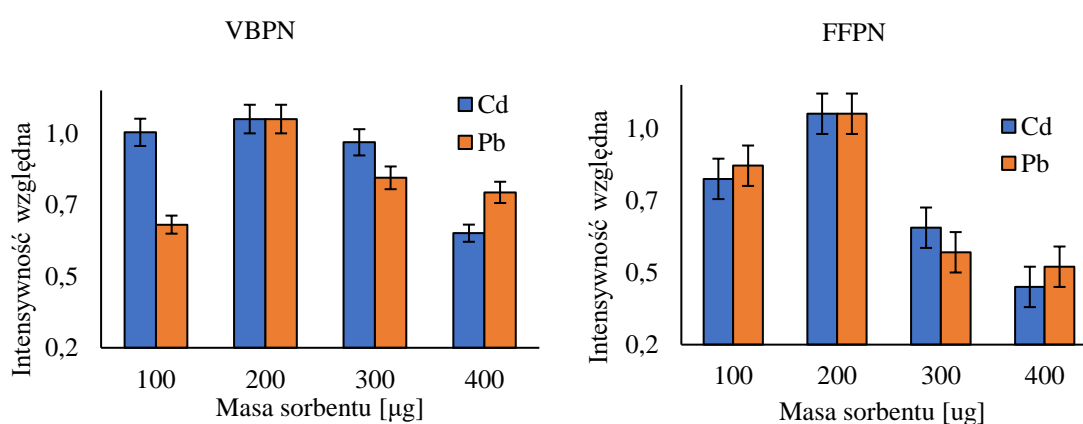
WYNIKI I DYSKUSJA



Rysunek 81. Wpływ objętości próbki na intensywność sygnału oznaczanych składników dla techniki LA–MIP OES.

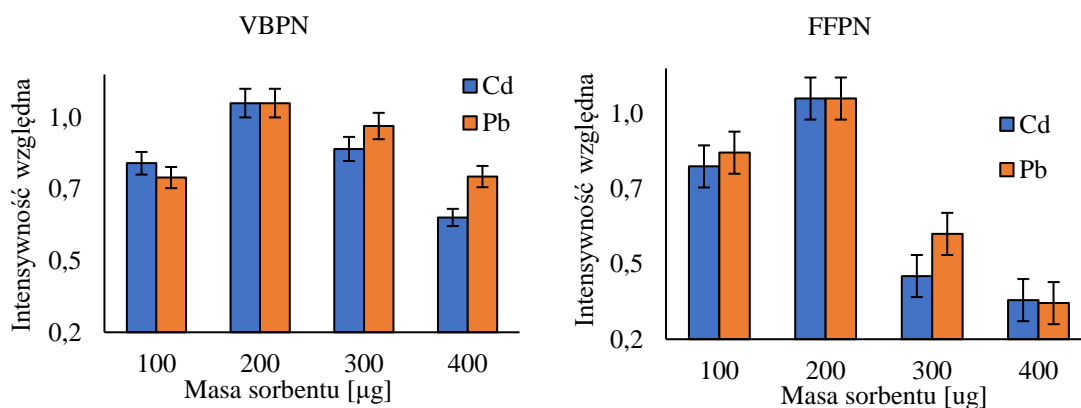
4.3.3. Masa sorbentu

Efektywne wzbogacanie pierwiastków jest zależne od masy materiału sorpcyjnego dodanego do roztworu. Na Rysunkach 82, 83, 84 i 85, przedstawiono wpływ dodatku nanorurek węglowych na intensywność sygnału oznaczanych składników. Dla układów rozpylacz pneumatyczny/poosiowa komora mgielna optymalizację przeprowadzono w zakresie 100–400 μg . Ze względu na większą liczbę wzbogaczanych metali, w technikach DMSPE–USS–MIP OES oraz LA–MIP OES, zakres ten poszerzono do 500 μg .

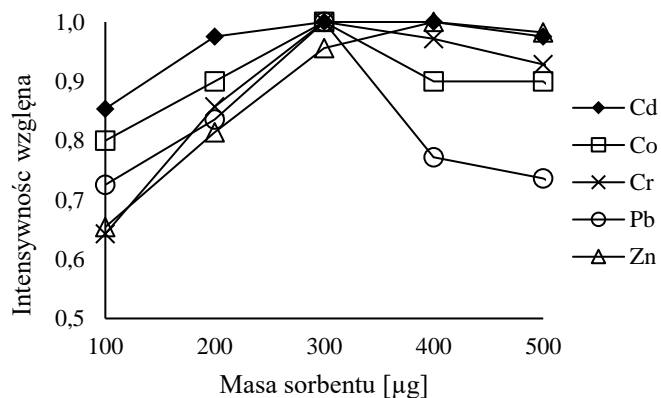


Rysunek 82. Wpływ masy sorbentu na intensywność sygnału kadmu i ołowiu dla komory 1.

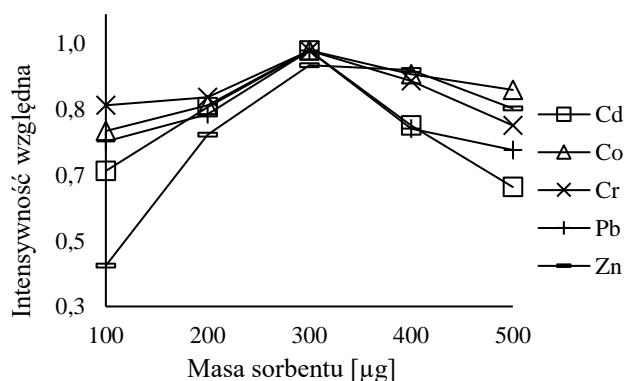
WYNIKI I DYSKUSJA



Rysunek 83. Wpływ masy sorbentu na intensywność sygnału kadmu i ołowiu dla komory 2.



Rysunek 84. Wpływ masy sorbentu na intensywność sygnału oznaczanych składników dla techniki DMSPE-USS-MIP OES.

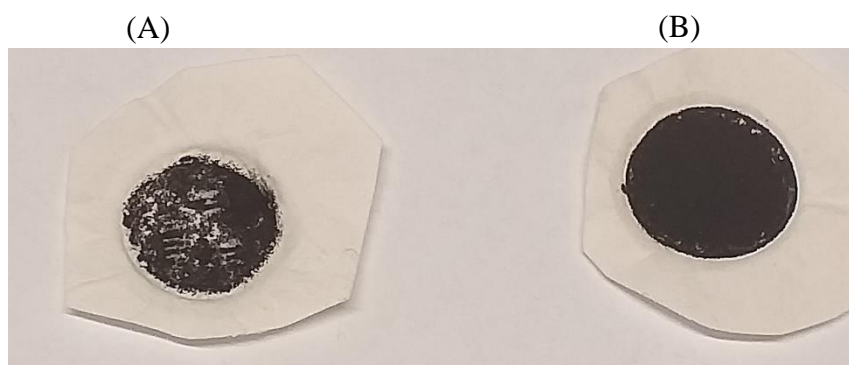


Rysunek 85. Wpływ masy sorbentu na intensywność sygnału oznaczanych składników dla techniki LA-MIP OES.

WYNIKI I DYSKUSJA

Zaobserwowano wzrost sygnałów analitycznych w zakresie 100–200 μg dla układów rozpylacz pneumatyczny/poosiowa komora mgielna oraz w przedziale 100–300 μg dla USN, po czym następuje spadek. Z jednej strony im większa masa sorbentu, tym efektywniejsze wzbogacanie. Jednak zbyt duża masa materiału, pomimo zwiększania się dostępnej powierzchni aktywnej, powoduje nadmierne osadzanie się cząstek stałych w elementach układu, co skutkuje pogorszeniem wydajności transportu próbki lub nawet go uniemożliwia.

W przypadku zastosowania techniki LA, masa nanorurek wpływa na grubość warstwy oraz rozmieszczenie cząstek stałych na nośniku. Zbyt mały dodatek materiału sorpcyjnego skutkuje nieefektywnym wydzieleniem oznaczanych składników z próbki oraz nierównomiernym rozmieszczeniem nanorurek na filtrze (Rysunek 86.).



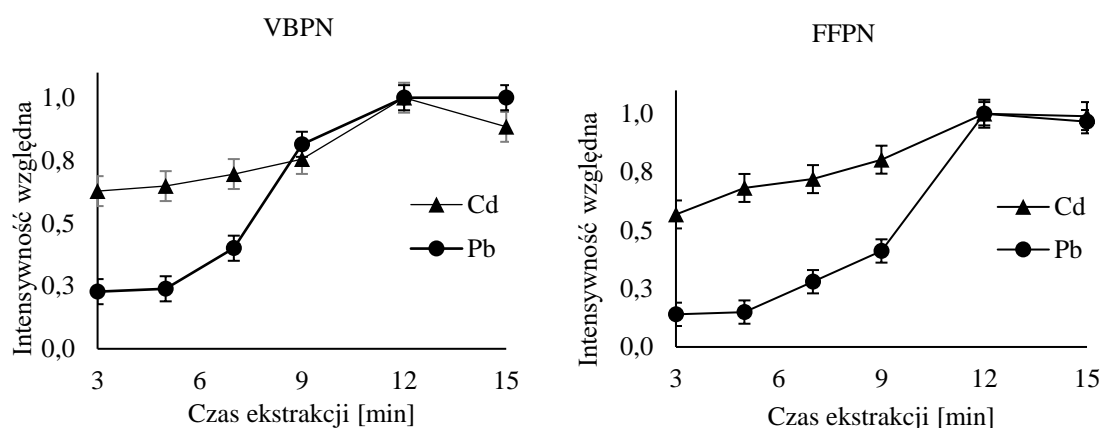
Rysunek 86. Gotowa próbka do odparowania laserowego po użyciu: (A) 100 μg , (B) 300 μg nanorurek węglowych.

Dodanie więcej niż 300 μg powoduje wzrost zawartości cząstek stałych w powstałym aerozolu, mogących osadzić się w komorze lub przewodzie łączącym co w efekcie obniża wydajność transportu w kierunku plazmy. Ostatecznie jako optymalną ilość przyjęto 300 μg .

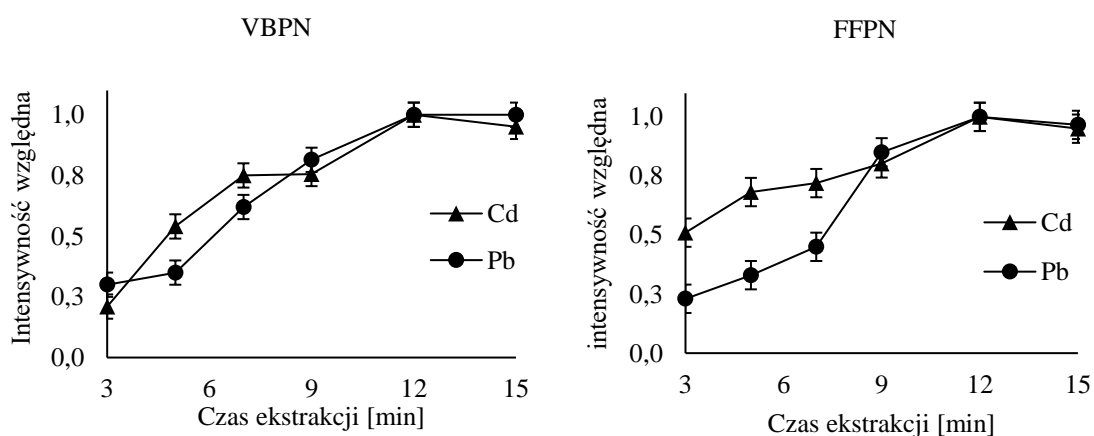
Ostatecznie do dalszych prac zastosowano dodatek 200 μg nanorurek dla układów rozpylacz pneumatyczny/poosiowa komora mgielna oraz 300 μg dla technik DMSPE i LA–MIP OES.

4.3.4. Czas ekstrakcji

Czas kontaktu próbki wodnej z nanomateriałami wpływa w dużym stopniu na proces wzbogacania metali. Mieszanie sprzyja interakcji obu faz, co ułatwia adsorpcję składników roztworu na powierzchni nanostruktur i przyspiesza proces. Dla układów rozpylacz pneumatyczny/poosiowa komora mgielna, parametr ten optymalizowano w zakresie 3–15 minut (Rysunek 87, 88.).



Rysunek 87. Wpływ czasu ekstrakcji na intensywność sygnału kadmu i ołowiu dla komory 1.

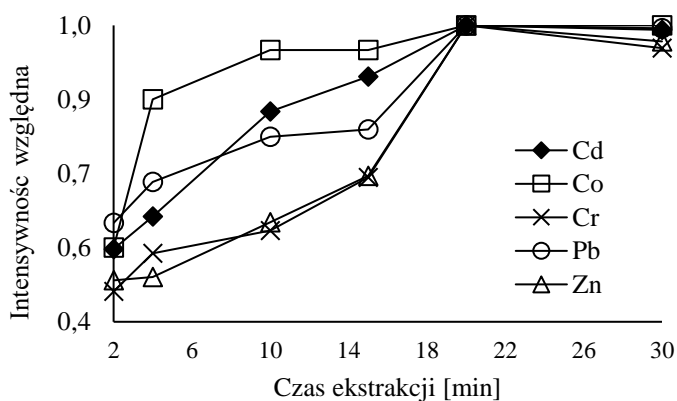


Rysunek 88. Wpływ czasu ekstrakcji na intensywność sygnału kadmu i ołowiu dla komory 2.

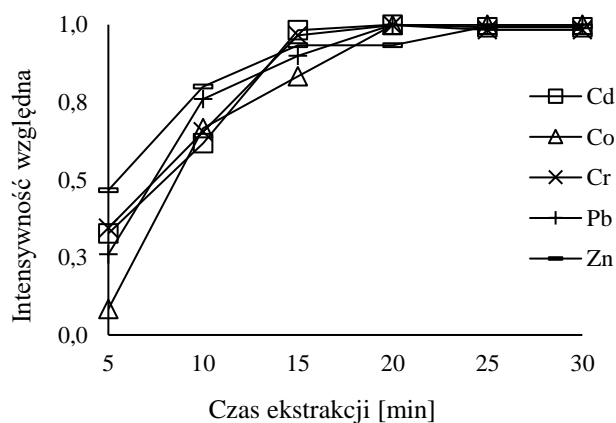
WYNIKI I DYSKUSJA

Wraz ze wydłużaniem procesu, obserwowany jest wzrost sygnałów emisyjnych dla Cd i Pb. Do dalszych prac przyjęto 12 minut.

Podczas pracy z dozownikiem ultradźwiękowym oraz techniką LA-MIP OES, ze względu na większą liczbę wzbogacanych metali, czas ekstrakcji optymalizowano w zakresie 2–30 minut. Na Rysunkach 89 i 90 zaprezentowano zależność intensywności sygnałów analitycznych oznaczanych składników od czasu prowadzenia procesu.



Rysunek 89. Wpływ czasu prowadzenia ekstrakcji dyspersyjnej na intensywność sygnału oznaczanych składników dla techniki DMSPE-USS-MIP OES.



Rysunek 90. Wpływ czasu trwania ekstrakcji na intensywność sygnału oznaczanych składników dla techniki LA-MIP OES.

WYNIKI I DYSKUSJA

Zauważono, że wzbogacanie trwające dłużej niż 20 minut nie wpływa znacząco na uzyskiwane sygnały analityczne. Do dalszych prac przyjęto czas ekstrakcji 20 minut.

Zakresy pomiarowe parametrów związanych z przygotowaniem próbek zawiesin oraz wybrane optymalne wartości dla zastosowanych technik wprowadzania zestawiono w Tabelach 17, 18, 19 i 20.

Tabela 17. Optymalne warunki procesu wzbogacania dla komory 1

| Zmienna | Zakres pomiarowy | | Wybrana wartość | |
|---------------------------------|------------------|-----------|-----------------|------|
| | VBPN | FFPN | VBPN | FFPN |
| pH | 1 – 11 | 1 – 11 | 7 | 7 |
| Objętość próbki [mL] | 5 – 15 | 5 – 15 | 10 | 10 |
| Masa sorbentu [μg] | 100 – 400 | 100 – 400 | 200 | 200 |
| Czas ekstrakcji [min] | 3 – 15 | 3 – 15 | 12 | 12 |

Tabela 18. Optymalne warunki procesu wzbogacania dla komory 2

| Zmienna | Zakres pomiarowy | | Wybrana wartość | |
|---------------------------------|------------------|-----------|-----------------|------|
| | VBPN | FFPN | VBPN | FFPN |
| pH | 1 – 11 | 1 – 11 | 7 | 7 |
| Objętość próbki [mL] | 5 – 15 | 5 – 15 | 10 | 10 |
| Masa sorbentu [μg] | 100 – 400 | 100 – 400 | 200 | 200 |
| Czas ekstrakcji [min] | 3 – 15 | 3 – 15 | 12 | 12 |

WYNIKI I DYSKUSJA

Tabela 19. Optymalne warunki procesu wzbogacania dla techniki DMSPE–USS–MIP OES

| Zmienna | Zakres pomiarowy | Wybrana wartość |
|-----------------------|------------------|-----------------|
| pH | 1 – 11 | 7 |
| Objętość próbki [mL] | 5 – 15 | 10 |
| Masa sorbentu [μg] | 100 – 600 | 300 |
| Czas ekstrakcji [min] | 2 – 30 | 20 |

Tabela 20. Optymalne warunki przygotowania próbki dla techniki LA–MIP OES

| Zmienna | Zakres pomiarowy | Wybrana wartość |
|-----------------------|------------------|-----------------|
| pH | 1 – 7 | 7 |
| Objętość próbki [mL] | 5 – 20 | 15 |
| Masa sorbentu [μg] | 100 – 500 | 300 |
| Czas ekstrakcji [min] | 5 – 30 | 20 |

4.4. Analityczna ślepa próbka i efekt pamięci

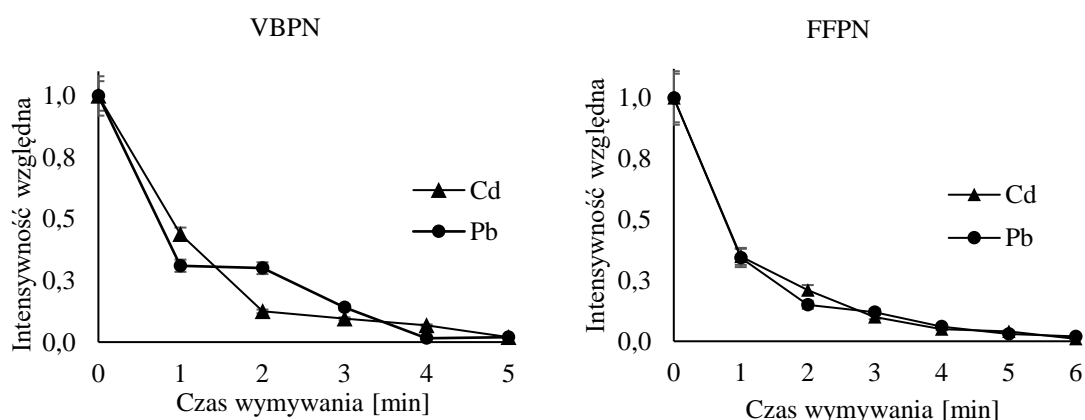
Wieloetapowy proces przygotowywania próbki może stanowić źródło zanieczyszczeń, wpływających na wartość ślepej próbki. Możliwymi źródłami zanieczyszczeń mogą być odczynniki użyte do regulowania pH (HNO_3 , NaOH), nanomateriały. Wpływ nanorurek węglowych na wartość ślepej próbki był minimalny. Nie zauważono wpływu tytanowej sondy ultradźwiękowej, kwarcowych kolbek, zlewek oraz mieszadła magnetycznego. W przypadku układów rozpylacz/komora mgielna, ślepą

WYNIKI I DYSKUSJA

próbkę analityczną (niezawierającą oznaczanych składników) stanowiła zawiesina nanorurek, przygotowana zgodnie z procedurą opisaną w punkcie 3.5.3.

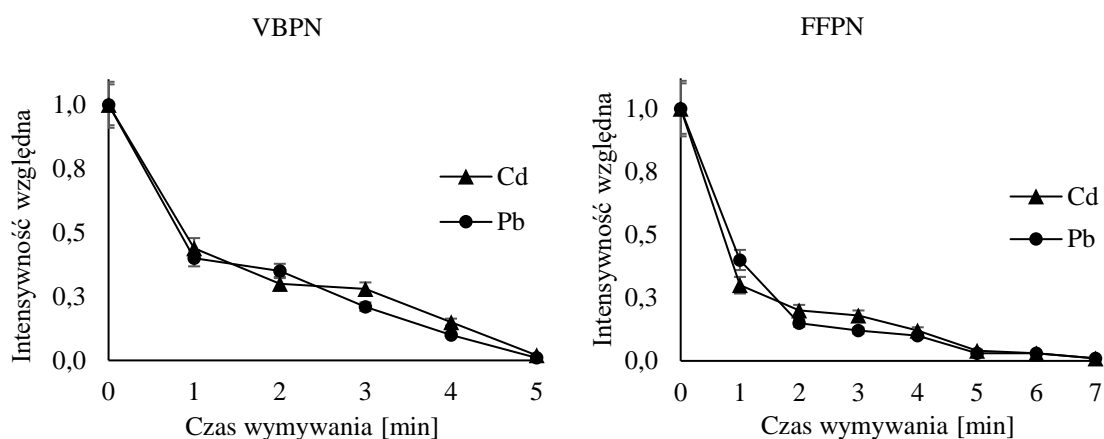
Istotnym problemem związanym z wprowadzaniem zawiesin nanomateriałów jest efekt pamięci. Jak już wcześniej wspomniano, cząstki stałe mogą osadzać się w elementach układu (wężyk doprowadzający, kapilara rozpylacza lub płytki kwarcowa, komora mgielna), co może w znacznym stopniu zaburzać wynik pomiaru. Aby maksymalnie obniżyć takie ryzyko tam, gdzie było to możliwe, przewody z PVC, zastąpiono wężykami wykonanymi z Teflonu, o mniejszym współczynniku tarcia.

Konieczność wycięcia (usunięcia) cząstek o rozmiarach nanometrycznych z układu, przed wprowadzaniem kolejnej próbki zawiesiny, znacząco wpływa na czas analizy. Określono czas wmywania, konieczny do zaniku sygnału oznaczanych składników do 1% ich wartości. W tym celu układ przemywano mikrolitrowymi porcjami (10 μL dla VBPN/komora 1, 25 μL dla VBPN/komora 2 oraz 15 μL dla USN) rozcieńzonego kwasu azotowego i rejestrowano czas niezbędny do osiągnięcia wartości sygnałów dla ślepych próbek. W przypadku ciągłego systemu wprowadzania, układ przemywano kwasem z szybkością 10 $\mu\text{L min}^{-1}$ dla układu FFPN/komora 1 oraz 30 $\mu\text{L min}^{-1}$ dla FFPN/komora 2. Na Rysunkach 91, 92 i 93 przedstawiono wykresy obrazujące tę zależność dla układów (mikro)rozpylacz/komora mgielna.

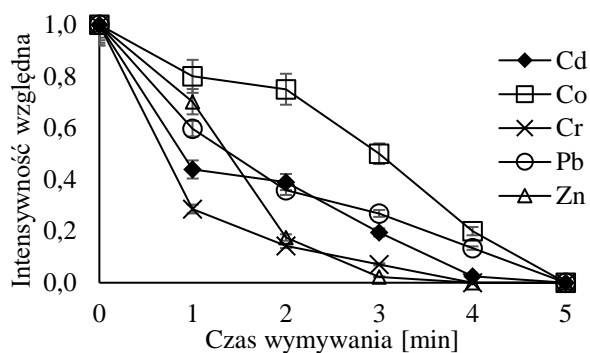


Rysunek 91. Wpływ czasu wmywania na intensywność sygnałów kadmu i ołowiu dla komory 1.

WYNIKI I DISKUSJA



Rysunek 92. Wpływ czasu wymywania na intensywność sygnałów kadmu i ołowiu dla komory 2.



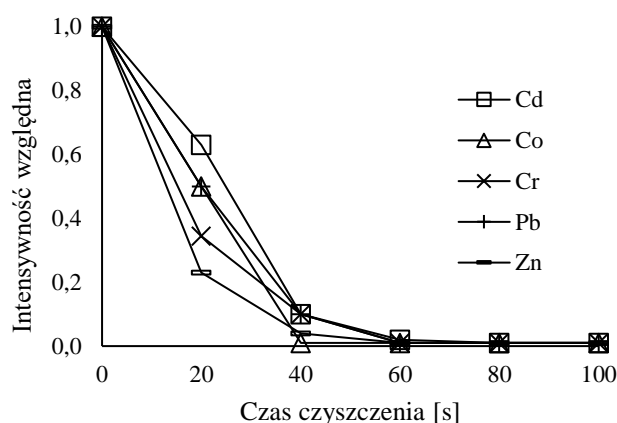
Rysunek 93. Wpływ czasu wymywania na intensywność sygnału oznaczanych składników dla techniki DMSPE-USS-MIP OES.

Podczas prac zaobserwowano, że zastosowany układ istotnie wpływa na czas wymywania. Uzyskanie wartości ślepych próbek dla oznaczanych pierwiastków jest możliwe w najkrótszym czasie (5 minut), podczas pracy z rozpylaczem VBPN oraz mikrorozpylaczem ultradźwiękowym, natomiast najdłuższym dla układu FFPN/komora 2 (7 minut). Wprowadzanie zawiesiny w trybie ciągłym zwiększa ryzyko osadzania się cząstek stałych w elementach układu, w efekcie czego czas wymywania rośnie. W badanych układach rozpylacz/komora mgielna największy spadek emisji zaobserwowano już po wstrzyknięciu pierwszej porcji ślepej próbki (VBPN, USN) lub po pierwszej minucie wprowadzania (FFPN).

W przypadku techniki odparowania laserowego ślepą próbkę stanowił filtr celulozowy z osadzonymi nanocząstkami, po przeprowadzeniu procedury ekstrakcji dyspersyjnej z dodatkiem odczynników do kalibracji pH i wody destylowanej.

WYNIKI I DYSKUSJA

W wyniku odparowania próbki powstaje mieszanina aerozolu, par oraz cząstek stałych, które mogą pozostawać w komorze ablacyjnej. Dlatego przed umieszczeniem w urządzeniu kolejnej próbki, układ czyszczono ciągłym strumieniem Ar/He, zmieniając w tym celu ustawienia zaworów doprowadzających gazy. Na Rysunku 94 przedstawiono wpływ czasu czyszczenia komory ablacyjnej na wielkość sygnałów analitycznych Cd, Co, Cr, Pb i Zn.



Rysunek 94. Wpływ czasu czyszczenia komory ablacyjnej na intensywność sygnału oznaczanych składników.

Zauważono, że po upływie 60 sekund sygnały emisyjne oznaczanych metali uzyskują wartość ślepej próbki.

4.5. Wpływ pierwiastków matrycowych

Zbadano również wpływ powszechnie występujących w wodach makroskładników, takich jak sód, potas, wapń oraz magnez, na oznaczanie kadmu, kobaltu, chromu, ołowiu i cynku w próbkach wodnych, z zastosowaniem opracowanych technik wprowadzania próbek. Przygotowano roztwory wzorcowe, zawierające oznaczane pierwiastki o stężeniu $30 \mu\text{g L}^{-1}$ oraz 10mg L^{-1} Na, $0,1 \text{mg L}^{-1}$ K, Ca, Mg. W Tabelach 21, 22, 23 i 24, przedstawiono wpływ wybranych jonów towarzyszących na odzysk oznaczanych składników.

WYNIKI I DYSKUSJA

Tabela 21. Wpływ jonów towarzyszących na odzysk Cd i Pb dla VBPN

| Składnik matrycowy | Stężenie mg mL ⁻¹ | Odzysk [%] | | | |
|--------------------|------------------------------|------------|-----|----------|-----|
| | | komora 1 | | komora 2 | |
| | | Cd | Pb | Cd | Pb |
| Na | 10 | 102 | 100 | 103 | 102 |
| K | 0,1 | 96 | 103 | 97 | 101 |
| Ca | 0,1 | 101 | 102 | 97 | 99 |
| Mg | 0,1 | 98 | 98 | 97 | 95 |

Tabela 22. Wpływ jonów towarzyszących na odzysk Cd i Pb dla FFPN

| Składnik matrycowy | Stężenie mg mL ⁻¹ | Odzysk [%] | | | |
|--------------------|------------------------------|------------|-----|----------|-----|
| | | komora 1 | | komora 2 | |
| | | Cd | Pb | Cd | Pb |
| Na | 10 | 100 | 102 | 103 | 102 |
| K | 0,1 | 96 | 100 | 95 | 101 |
| Ca | 0,1 | 100 | 99 | 97 | 99 |
| Mg | 0,1 | 95 | 96 | 96 | 96 |

Tabela 23. Wpływ jonów towarzyszących na odzysk Cd, Co, Cr, Pb i Zn z dla techniki DMSPE–USS–MIP OES

| Składnik matrycowy | Stężenie mg mL ⁻¹ | Odzysk [%] | | | | |
|--------------------|------------------------------|------------|----|-----|-----|----|
| | | Cd | Co | Cr | Pb | Zn |
| Na | 10 | 97 | 95 | 101 | 103 | 98 |
| K | 0,1 | 102 | 98 | 98 | 98 | 96 |
| Ca | 0,1 | 101 | 95 | 102 | 101 | 99 |
| Mg | 0,1 | 99 | 99 | 100 | 102 | 98 |

WYNIKI I DYSKUSJA

Tabela 24. Wpływ jonów towarzyszących na odzysk Cd, Co, Cr, Pb i Zn dla techniki LA–MIP OES

| Składnik matrycowy | Stężenie mg mL ⁻¹ | Odzysk [%] | | | | |
|--------------------|------------------------------|------------|----|-----|-----|-----|
| | | Cd | Co | Cr | Pb | Zn |
| Na | 10 | 96 | 97 | 101 | 99 | 97 |
| K | 0,1 | 100 | 96 | 100 | 98 | 100 |
| Ca | 0,1 | 101 | 95 | 102 | 98 | 98 |
| Mg | 0,1 | 101 | 98 | 101 | 100 | 97 |

Zaprezentowane wyniki mieszczące się w granicach 95–103%, wskazują, że obecność ponad 300000–nadmiaru jonów sodu oraz 3000–nadmiaru jonów, potasu, wapnia oraz magnezu.

4.6. Parametry analityczne

Wyznaczono podstawowe parametry analityczne zastosowanych technik. W Tabelach 25, 26 oraz 27, zestawiono wartości granic wykrywalności (LOD), bezwzględną granicę wykrywalności oraz precyzję (%RSD) dla badanych układów (uzyskane w zoptymalizowanych warunkach) obliczone dla każdego pierwiastka.

Granice wykrywalności obliczono zgodnie z zaleceniami Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC) na podstawie trzykrotnej wartości odchylenia standardowego (3σ) dziesięciu pomiarów ślepej próbki [208]. Natomiast, po uwzględnieniu objętości wprowadzonej/wstrzykniętej próbki, wyznaczono wartości, wyrażone w gramach. Precyzję %RSD (ang. *relative standard deviation*, względne odchylenie standardowe) obliczono na podstawie uzyskanych sygnałów dla 10 kolejnych pomiarów intensywności sygnałów w próbce zawiesiny, przygotowanej ze wzorca o stężeniu 100–krotnie wyższym od LOD.

Granice wykrywalności otrzymane z zastosowaniem układów rozpylacz/ poosiowa komora mgielna porównano ze standardowym wprowadzaniem roztworów w trybie ciągłym przy użyciu pneumatycznego rozpylacza Meinharda i cyklonowej komory mgielnej [133]. Dodatkowo, LOD uzyskane przy użyciu techniki DMSPE USS MIP OES, porównano z wprowadzaniem roztworów w trybie ciągłym, za pomocą układu

WYNIKI I DYSKUSJA

mikrorozpylacz ultradźwiękowy/minicyklonowa komora mgielna [133]. Natomiast granice wykrywalności uzyskane techniką LA-MIP OES porównano z wartościami dla rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z dyspersją energii (EDXRF, ang. *energy dispersive x-ray fluorescence*) [207].

Wyznaczono także współczynniki wzbogacenia (PF) oznaczanych składników, jako stosunek stężenia pierwiastka w fazie stałej (c_1), do stężenia w roztworze po procesie ekstrakcji (c_0), zgodnie z równaniem: $PF=c_1/c_0$. Dla techniki DMSP-DSIS-MIP OES wyniosły: 25 i 20, odpowiednio dla kadmu i ołowiu. Natomiast dla techniki DMSPE-USS-MIP OES są równe: 28; 10; 12; 30 i 10, odpowiednio dla Cd, Co, Cr, Pb i Zn.

Tabela 25. Parametry analityczne techniki wprowadzania zawiesin nanorurek węglowych z zastosowaniem układu rozpylacz pneumatyczny/poosiowa komora mgielna

| Parametr | komora 1 | | | | | | komora 2 | | | |
|---|----------------------------------|-----------------|------|-----|------|-----|----------|-----|------|-----|
| | Rozpylacz Meinharda ^a | | FFPN | | VBPN | | FFPN | | VBPN | |
| | Cd | Pb | Cd | Pb | Cd | Pb | Cd | Pb | Cd | Pb |
| Granica wykrywalności [$\mu\text{g L}^{-1}$] | 54 | 63 | 1,0 | 0,2 | 0,7 | 0,1 | 1,4 | 0,3 | 0,9 | 0,1 |
| Bezwzględna granica wykrywalności ^b [pg] | 81 ^c | 95 ^c | 10 | 2,0 | 7,0 | 1,0 | 42 | 9,0 | 23 | 2,5 |
| Precyzja [% RSD] | 8 | 8 | 9 | 11 | 6 | 8 | 11 | 10 | 9 | 8 |

^aRozpylacz koncentryczny Meinharda połączony z cyklonową komorą mgielną (o objętości 50 mL) i techniką Ar/He-MIP OES (moc mikrofalowa 160 W, natężenia przepływu Ar/He 1100/400 mL min⁻¹, przepływ próbki 1.5 mL min⁻¹) [133].

^bWstrzyknięcie 10 μL dla układu VBPN/komora 1 oraz 25 μL for VBPN/komora 2, ciągłe wprowadzanie zawiesiny z szybkością 30 $\mu\text{L min}^{-1}$ dla układu FFPN/komora 2 oraz 10 $\mu\text{L min}^{-1}$ dla FFPN/komora 1.

^cBezwzględna granica wykrywalności w ng.

WYNIKI I DYSKUSJA

Tabela 26. Parametry analityczne techniki wprowadzania zawieszin nanorurek węglowych z zastosowaniem techniki DMSPE–USS–MIP OES

| Pierwiastek | Granica wykrywalności (3σ) [$\mu\text{g L}^{-1}$] | Dane literaturowe | | Bezwzględna granica wykrywalności [pg] | Precyzja [%RSD] |
|-------------|---|--------------------|--------------------|---|-----------------|
| | | [133] ^a | [198] ^b | | |
| | Cd | 0,4 | 54 | 6,5 | 6 |
| Co | 1,0 | - | - | 15 | 8 |
| Cr | 0,5 | - | - | 8 | 5 |
| Pb | 0,1 | 63 | 8,5 | 2 | 4 |
| Zn | 0,7 | 75 | 8,8 | 11 | 6 |

^aWprowadzanie roztworów przy użyciu układu rozpylacz koncentryczny Meinharda/cyklonowa komora mgielna (o objętości 50 mL) i techniki Ar/He-MIP OES (moc mikrofalowa 160 W, natężenia przepływu Ar/He 1100/400 mL min⁻¹, przepływ próbki 1.5 mL min⁻¹).

^bWprowadzanie roztworów przy użyciu układu mikrorozpylacz ultradźwiękowy z minicyklonową komora mgielną (o objętości 15 mL) do Ar/He-MIP OES (moc mikrofalowa 165 W, natężenie przepływu Ar/He 800/250 mL min⁻¹, przepływ próbki 40 $\mu\text{L min}^{-1}$).

Tabela 27. Parametry analityczne techniki LA–MIP OES

| Pierwiastek | Granica wykrywalności (3σ) [$\mu\text{g L}^{-1}$] | | Precyzja [%RSD] |
|-------------|---|------|-----------------|
| | EDXRF ^a [207] | | |
| Cd | 0,4 | 16,7 | 6 |
| Co | 0,4 | 0,97 | 7 |
| Cr | 0,3 | 0,71 | 5 |
| Pb | 0,2 | 0,51 | 5 |
| Zn | 0,2 | 0,16 | 5 |

^aOznaczanie pierwiastków zaadsorbowanych na nanorurkach węglowych, po zebraniu na filtrze celulozowym, przy użyciu techniki spektroskopii rentgenowskiej (EDXRF).

WYNIKI I DYSKUSJA

Porównując technikę wprowadzania próbek zawiesinowych, przy użyciu układu rozpylacz pneumatyczny/komora mgielna, najniższe granice wykrywalności, wynoszące odpowiednio 0,7 i 0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ dla kadmu i ołowiu, uzyskano dla wprowadzania z zastosowaniem systemu VBPN/komora 1, a najwyższe, wynoszące odpowiednio 1,4 i 0,3 $\mu\text{g L}^{-1}$, dla FFPN/komora 2. Zaobserwowano, że otrzymane wartości parametrów analitycznych są nawet kilkadziesiąt razy niższe w porównaniu z ciągłym wprowadzaniem roztworu, przy użyciu standardowego układu rozpylacz Meinharda/cyklonowa komora mgielna.

Wprowadzanie porcji zawiesiny przy użyciu USS pozwoliły uzyskać niższe granice wykrywalności w porównaniu z rozpylaniem pneumatycznym, wynoszące 0,4 i 0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ dla kadmu i ołowiu, natomiast dla kobaltu, chromu i cynku były równe odpowiednio 1,0; 0,5 oraz 0,7 $\mu\text{g L}^{-1}$. Poprawa wartości %RSD jest wynikiem zastosowania procedury standaryzacji wewnętrznej, pozwalającej zredukować wpływ interferencji związanych z pracą plazmy i systemu wprowadzania.

Precyzje pomiaru uzyskane dla Cd i Pb, podczas pracy z rozpylaczem FFPN (9–11%) były gorsze niż dla VBPN (6–9%), dla obu testowanych komór mgielnych, co wynika z braku jednorodności wprowadzanej porcji zawiesiny przy użyciu FFPN. Ponadto zaobserwowano okresowe zakłócenie drożności rozpylacza. Najlepsze wartości (6–8%) uzyskano dla układu VBPN/komora 1. Z uwagi na szereg parametrów regulujących wydajność analityczną opracowanej techniki, wartości te można uznać za zadowalające. Technika wstrzykiwania zawiesiny nanomateriałów pozwala uzyskać niższe wartości podstawowych parametrów analitycznych w porównaniu z rozpylaniem roztworów. W związku z tym, w dalszej części pracy postanowiono porównywać układy VBPN/komora 1 (technika DMSPE–DSIS–MIP OES) oraz USN/poosiowa komora mgielna (technika DMSPE–USS–MIP OES).

Mikropróbkiowanie z zastosowaniem ablacji laserowej pozwala uzyskać niższe granice wykrywalności kadmu i ołowiu w porównaniu rozpylaniem pneumatycznym oraz niższe bądź porównywalne dla Cd, Co, Cr, Pb i Zn w porównaniu z układem rozpylaniem ultradźwiękowym. Dzięki wprowadzaniu próbek w formie lotnej oraz zredukowaniu elementów układu (brak konieczności stosowania rozpylacza i komory mgielnej), uzyskano poprawę precyzji metody prawie dla wszystkich pierwiastków.

4.7. Sprawdzenie poprawności analitycznej opracowanych metod

Bardzo ważnym etapem podczas wprowadzania nowych metodyk/aparatury jest sprawdzenie poprawności analitycznej (walidacji). W tym celu oznaczano wybrane metale w certyfikowanych materiałach odniesienia o składzie najbardziej zbliżonym do próbek rzeczywistych: ERM-CA011b (*Hard Drinking Water*), SRM 1643e (*Trace Elements in Water*) oraz TMDA 54.5 (*Lake Ontario Water*). Oznaczenie przeprowadzono w warunkach optymalnych, z zastosowaniem techniki dodatku wzorca. Wyniki przedstawiono w Tabelach 28, 29 oraz 30. Niepewności wyznaczono stosując test *t*-Studenta (zalecanego dla małej liczby pomiarów), przy poziomie ufności 95% [166]. Uzyskane wyniki są zgodne z wartościami certyfikowanymi.

Tabela 28. Oznaczanie kadmu i ołowiu w certyfikowanych materiałach odniesienia, z zastosowaniem techniki DMSPE–DSIS–MIP OES. Wyniki wyrażone jako średnie wartości stężeń (w $\mu\text{g L}^{-1}$)

| Pierwiastek | Woda ERM-CA011b | | Woda SRM 1643e | |
|-------------|--------------------------|----------------------|--------------------------|----------------------|
| | Wartość certyfikowana | Wartość oznaczona | Wartość certyfikowana | Wartość oznaczona |
| Cd | 4,88±0,19 | 5,31±0,32 | 6,568±0,073 | 6,44±0,39 |
| Pb | 24,51±0,52 | 23,2±1,6 | 19,63±0,21 | 18,3±1,3 |

WYNIKI I DYSKUSJA

Tabela 29. Oznaczanie wybranych metali w certyfikowanych materiałach odniesienia, z zastosowaniem techniki DMSPE–USS–MIP OES. Wyniki wyrażone jako średnie wartości stężeń (w $\mu\text{g L}^{-1}$)

| Pierwiastek | Woda ERM-CA011b | | Woda SRM 1643e | |
|-------------|--------------------------|----------------------|--------------------------|----------------------|
| | Wartość certyfikowana | Wartość oznaczona | Wartość certyfikowana | Wartość oznaczona |
| Cd | 4,88±0,19 | 4,82±0,29 | 6,568±0,073 | 6,22±0,37 |
| Co | 4,82±0,28 | 4,57±0,41 | 27,06±0,32 | 26,1±2,3 |
| Cr | 48,2±1,6 | 48,3±3,4 | 20,40±0,24 | 21,7±1,5 |
| Pb | 24,51±0,52 | 25,0±1,5 | 19,63±0,21 | 20,2±1,2 |
| Zn | 597±19 | 619±50 | 78,5±2,2 | 75,6±6,0 |

Tabela 30. Oznaczanie wybranych metali w certyfikowanych materiałach odniesienia, z zastosowaniem techniki LA–MIP OES. Wyniki wyrażone jako średnie wartości stężeń (w $\mu\text{g L}^{-1}$)

| Pierwiastek | Woda SRM 1643e | | Woda TMDA-54.5 | |
|-------------|--------------------------|----------------------|--------------------------|----------------------|
| | Wartość certyfikowana | Wartość oznaczona | Wartość certyfikowana | Wartość oznaczona |
| Cd | 6,568±0,073 | 6,32±0,38 | 158±11 | 167±10 |
| Co | 27,06±0,32 | 28,7±2,0 | 318±23 | 312±22 |
| Cr | 20,40±0,24 | 20,1±1,0 | 438±31 | 425±21 |
| Pb | 19,63±0,21 | 19,5±1,0 | 513±38 | 508±25 |
| Zn | 78,5±2,2 | 76,6±3,8 | 546±50 | 566±28 |

4.8. Oznaczanie kadmu, kobaltu, chromu, ołowiu i cynku w próbkach rzeczywistych

Użyteczność analityczną techniki nieciągłego systemu wprowadzania zawiesiny nanomateriałów do MIP wykazano oznaczając kadm, kobalt, chrom, ołów oraz cynk, w czterech rzeczywistych próbkach wodnych: dwóch wodach jeziornych, woda rzeczna oraz woda morska. Próbki zawiesin przygotowano zgodnie z opisaną wcześniej procedurą. Stężenia metali obliczono z zastosowaniem techniki dodatku wzorca, na

WYNIKI I DYSKUSJA

podstawie wartości średniej trzech kolejnych pomiarów intensywności sygnałów z uwzględnieniem odchylenia standardowego. Wyniki oznaczeń zestawiono w Tabelach 31, 32 oraz 33.

Tabela 31. Zawartość kadmu i ołowiu w trzech rzeczywistych próbkach wody oznaczona techniką DMSPE–DSIS–MIP OES. Wyniki wyrażone jako średnie wartości stężeń (w $\mu\text{g L}^{-1}$)

| Metal | Jeziro 1 | Jeziro 2 | Woda morska |
|-------|-----------|-----------|-------------|
| Cd | 0,73±0,04 | 0,66±0,04 | 7,48±0,45 |
| Pb | 11,0±0,8 | 1,26±0,09 | 10,3±0,7 |

Tabela 32. Zawartość wybranych metali w trzech rzeczywistych próbkach wody oznaczona techniką DMSPE–USS–MIP OES. Wyniki wyrażone jako średnie wartości stężeń (w $\mu\text{g L}^{-1}$)

| Metal | Woda rzeczna | Woda jeziorna | Woda morska |
|-------|--------------|---------------|-------------|
| Cd | 4,21±0,29 | 4,33±0,30 | 4,85±0,34 |
| Co | 4,14±0,37 | 3,47±0,31 | 9,54±0,86 |
| Cr | 44,5±3,1 | 49,3±3,5 | 353±25 |
| Pb | 20,6±1,0 | 18,8±0,9 | 9,54±0,48 |
| Zn | 439±35 | 311±25 | 674±54 |

Tabela 33. Zawartość wybranych metali w trzech rzeczywistych próbkach wody oznaczona techniką LA–MIP OES. Wyniki wyrażone jako średnie wartości stężeń (w $\mu\text{g L}^{-1}$)

| Metal | Woda rzeczna | Woda morska | Woda rzeczna |
|-------|----------------|-------------|--------------|
| Cd | - ^a | - | 1,78±0,11 |
| Co | - | - | - |
| Cr | 76,5±3,8 | 30,5±1,5 | 6,56±0,33 |
| Pb | 6,45±0,32 | - | - |
| Zn | 33,0±1,7 | - | 24,5±1,2 |

^aponiżej granicy oznaczalności

5. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Modyfikacje systemów wprowadzania próbek w optycznej spektrometrii emisyjnej umożliwiają rozszerzenie zakresu zastosowań analitycznych techniki MIP OES oraz znaczące obniżenie granic wykrywalności oznaczanych składników w porównaniu ze standardowym układem wprowadzania roztworów (rozpylacz Mieinharda/cyklonowa komora mgielna).

Procedura wzbogacania wybranych pierwiastków na nanorurkach węglowych z zastosowaniem ekstrakcji dyspersyjnej (DMSPE), dzięki pominięciu etapu wymywania zaadsorbowanych jonów, pozwala skrócić czas trwania procesu oraz zmniejszyć ryzyko zanieczyszczenia i/lub straty oznaczanych składników w porównaniu z klasyczną SPE.

Technika wprowadzania mikrolitowych porcji zawiesin do plazmy indukowanej mikrofalowo przy użyciu układu pneumatyczny rozpylacz v-rowkowy/poosiowa komora mgielna (DSIS) oraz z zastosowaniem ultradźwiękowego dozowania (USS), umożliwia jednoczesne oznaczenie wielu pierwiastków w próbkach wód rzeczywistych. Objętość próbki, wymagana do oznaczenia (10–15 μL), jest porównywalna z tą, stosowaną podczas pracy z techniką atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w kuwecie grafitowej (GF AAS).

W zależności od właściwości badanej próbki wymagana jest inna procedura postępowania. Zastosowanie systemów wielokanałowych umożliwia w zależności od potrzeb, wybór odpowiedniego trybu pracy (wprowadzanie roztworów, zawiesin). Ponadto, zapewnia łatwy wybór stężenia roztworu poprzez wybranie odpowiednich ustawień pompy, zmniejszając liczbę operacji, czas analizy i liczbę błędów. Dzięki temu nie ma potrzeby ręcznego przygotowywania roztworów. Łatwo jest również ponownie uzyskać roztwór wzorcowy o wybranym stężeniu pomiędzy pomiarami kolejnych próbek.

Dodawanie IS do roztworu próbki jest zwykle przeprowadzane za pomocą trójnika, umożliwiającego wprowadzenie dodatkowego roztworu do rozpylacza lub przez dodanie bezpośrednio do próbek i roztworów wzorcowych przed analizą (tryb *off-line*). Procedura ta może być łatwo wykonana w trybie *on-line*, gdy zastosowany jest system wielokanałowy, który zapewnia odpowiednie mieszanie roztworów przy niskim współczynniku rozcieńczenia. Głównymi zaletami takiego podejścia są: zredukowanie liczby potrzebnych operacji i czasu poświęconego na analizę, niższe ryzyko zanieczyszczenia.

Przeprowadzone prace z zastosowaniem techniki łączonej LA–MIP OES

WYNIKI I DYSKUSJA

wykazały, że wprowadzanie mikropróbek w formie gazowej do MIP, po odparowaniu z nanomateriałów węglowych zebranych na filtrze umożliwia jednoczesne oznaczenie wybranych metali w próbkach wód. Dzięki zredukowaniu elementów układu (rozpylacz, komora mgielna) zmniejszono efekt pamięci.

Uzyskane zgodne zawartości oznaczanych składników z wartościami certyfikowanymi potwierdzają użyteczność technik DMSPE–DSIS–MIP OES, DMSPE–USS–MIP OES oraz LA–MIP OES, w oznaczaniu wybranych metali w próbkach wód rzeczywistych.

6. LITERATURA

LITERATURA

- [1] M. Jaishankar, T. Tseten, N. Anbalagan, B.B. Mathew, K.N. Beeregowda, *Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals*, Interdiscip. Toxicol. 7 (2014) 60–72.
- [2] A.A. Gouda, S.M. Al Ghannam, *Impregnated multiwalled carbon nanotubes as efficient sorbent for the solid phase extraction of trace amounts of heavy metal ions in food and water samples*, Food Chem. 202 (2016) 409–416.
- [3] A. Londonio, B. Parodi, R.A. Gil, S.M. Alshehri, Y. Yamauchi, P. Smichowski, *A comparative study of two nanosubstrates for the online solid phase extraction of antimony by FI-HG-AAS*, Microchem. J. 128 (2016) 235–241.
- [4] P. Menghwar, E. Yilmaz, M. Soylak, *A hybrid material composed of multiwalled carbon nanotubes and MoSe₂ nanorods as a sorbent for ultrasound-assisted solid-phase extraction of lead(II) and copper(II)*, Microchim. Acta. 186 (2019) 666.
- [5] E. Müller, R. Berger, E. Blass, D. Sluyts, A. Pfennig, *Liquid–Liquid Extraction*, in: Ullmann’s Encycl. Ind. Chem., John Wiley & Sons Ltd, Weinheim, Germany, 2008.
- [6] R. Lommelen, T. Vander Hoogerstraete, B. Onghena, I. Billard, K. Binnemans, *Model for Metal Extraction from Chloride Media with Basic Extractants: A Coordination Chemistry Approach*, Inorg. Chem. 58 (2019) 12289–12301.
- [7] F. Xie, T.A. Zhang, D. Dreisinger, F. Doyle, *A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions*, Miner. Eng. 56 (2014) 10–28.
- [8] P. Stepnowski, E. Synak, B. Szafranek, Z. Kaczyński, *Ekstrakcja w układzie ciecz-ciecz*, in: Tech. Separacyjne, Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk, 2010.
- [9] M.R. Ganjali, M. Rezapour, P. Norouzi, F. Faridbod, *Liquid-Phase Microextraction*, in: J.L. Anderson, A. Berthod, V. Pino, A.M. Stalcup (Eds.), Anal. Sep. Sci., WILEY-VCH, 2016: pp. 1625–1658.
- [10] P.D. Ola, M. Matsumoto, *Metal Extraction with Ionic Liquids-Based Aqueous Two-Phase System*, in: M.M. Rahman (Ed.), Recent Adv. Ion. Liq., IntechOpen Limited, 2018: pp. 145–158.
- [11] B. Fetouhi, H. Belarbi, A. Benabdellah, S. Kasmi-Mir, G. Kirsch, *Extraction of the heavy metals from the aqueous phase in ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate by N-salicylideneaniline*, J. Mater. Environ. Sci. 7 (2016) 746–754.

LITERATURA

- [12] N. Ozbek, A. Baysal, S. Akman, M. Dogan, Solid phase extraction, in: J.L. Anderson, A. Berthod, V. Pino, A.M. Stalcup (Eds.), *Anal. Sep. Sci.*, WILEY-VCH, 2016: pp. 1178–1180.
- [13] G.P. Sighinolfi, A.M. Santos, *Determination of cadmium in silicate materials by flameless atomic absorption spectroscopy*, *Mikrochim. Acta.* 65 (1976) 477–485.
- [14] A. Knöchel, A. Prange, *Analysis of Trace Elements in Seawater. Part II Determination of Heavy Metal Traces in Sea Water by X-Ray Fluorescence Analysis with Totally Reflecting Sample Holders*, *Mikrochim. Acta.* 74 (1980) 395–408.
- [15] S. Saraçölu, L. Elçi, *Column solid-phase extraction with Chromosorb-102 resin and determination of trace elements in water and sediment samples by flame atomic absorption spectrometry*, *Anal. Chim. Acta.* 452 (2002) 77–83.
- [16] C. Lee, N.B. Kim, I.C. Lee, K.S. Chung, *The use of a chelating resin column for preconcentration of trace elements from sea-water in their determination by neutron-activation analysis*, *Talanta.* 24 (1977) 241–245.
- [17] C. Pickhardt, I.B. Brenner, J.S. Becker, H.J. Dietze, *Determination of trace elements in zeolites by laser ablation ICP-MS*, *Fresenius. J. Anal. Chem.* 368 (2000) 79–87.
- [18] H. Zhang, D. West, H. Shi, Y. Ma, C. Adams, T. Eichholz, *Simultaneous Determination of Selected Trace Contaminants in Drinking Water Using Solid-Phase Extraction-High Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry*, *Water. Air. Soil Pollut.* 230 (2019) 28–38.
- [19] C.L. Arthur, J. Pawliszyn, *Solid Phase Microextraction with Thermal Desorption Using Fused Silica Optical Fibers*, *Anal. Chem.* 62 (1990) 2145–2148.
- [20] A. Mehdinia, M.O. Aziz-Zanjani, Solid-Phase Microextraction, in: J.L. Anderson, A. Berthod, V. Pino, A.M. Stalcup (Eds.), *Anal. Sep. Sci.*, WILEY-VCH, 2016: pp. 1595–1624.
- [21] D. Rahmi, Y. Takasaki, Y. Zhu, H. Kobayashi, S. Konagaya, H. Haraguchi, T. Umemura, *Preparation of monolithic chelating adsorbent inside a syringe filter tip for solid phase microextraction of trace elements in natural water prior to their determination by ICP-MS*, *Talanta.* 81 (2010) 1438–1445.
- [22] J. Płotka-Wasyłka, N. Szczepan, *Miniaturized solid-phase extraction techniques*, *Trends Anal. Chem.* 73 (2015) 19–38.

LITERATURA

- [23] B. Socas-Rodríguez, A. V. Herrera-Herrera, M. Asensio-Ramos, J. Hernández-Borges, Dispersive Solid-Phase Extraction, in: J.L. Anderson, A. Berthod, V. Pino, A.M. Stalcup (Eds.), *Anal. Sep. Sci.*, Wiley-VCH, 2016: pp. 1525–1570.
- [24] M. Ghorbani, M. Aghamohammadhassan, H. Ghorbani, A. Zabihi, *Trends in sorbent development for dispersive micro-solid phase extraction*, *Microchem. J.* 158 (2020) 105250.
- [25] M. Ghorbani, O. Seyedin, M. Aghamohammadhassan, *Adsorptive removal of lead (II) ion from water and wastewater media using carbon-based nanomaterials as unique sorbents : A review*, *J. Environ. Manage.* 254 (2020) 109814.
- [26] T.T. Tung, J. Nine, M. Krebsz, T. Pasinszki, C.J. Coghlan, D.N.H. Tran, D. Losic, *Recent Advances in Sensing Applications of Graphene Assemblies and Their Composites*, *Adv. Funct. Mater.* 27 (2017) 1702891.
- [27] R. Sitko, B. Zawisza, E. Malicka, *Modification of carbon nanotubes for preconcentration , separation and determination of trace-metal ions*, *Trends Anal. Chem.* 37 (2012) 22–31.
- [28] R. Sitko, B. Zawisza, E. Malicka, *Graphene as a new sorbent in analytical chemistry*, *Trends Anal. Chem.* 51 (2013) 33–43.
- [29] M. Krawczyk, E. Stanisiz, *Ultrasound-assisted dispersive micro solid-phase extraction with nano-TiO₂ as adsorbent for the determination of mercury species*, *Talanta.* 161 (2016) 384–391.
- [30] E. Stanisiz, M. Krawczyk-coda, *ZnO nanoparticles as an adsorbent in ultrasound-assisted dispersive micro solid-phase extraction combined with high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry for determination of trace germanium in food samples*, *Microchem. J.* 132 (2017) 136–142.
- [31] M. Lin, H. Pei, F. Yang, C. Fan, X. Zuo, *Applications of Gold Nanoparticles in the Detection and Identification of Infectious Diseases and Biothreats*, *Adv. Mater.* 25 (2013) 3490–3496.
- [32] H. Sun, Y. Sakka, H. Sun, Y. Sakka, *Luminescent metal nanoclusters : controlled synthesis and functional applications*, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 15 (2014) 014205.
- [33] C. Huan, S. Shu-Quing, *Silicon nanoparticles : Preparation , properties , and applications*, *Chinese Phys. B.* 23 (2014) 088102.

LITERATURA

- [34] Y. Zhang, C. Zhong, Q. Zhang, B. Chen, M. He, B. Hu, *Graphene oxide-TiO₂ composite as a novel adsorbent for the preconcentration of heavy metals and rare earth elements in environmental samples followed by on-line inductively coupled plasma optical emission spectrometry detection*, RSC Adv. 5 (2015) 5996–6005.
- [35] I. Morales-Benítez, P. Montoro-Leal, J.C. García-Mesa, M.M. López Guerrero, E. Vereda Alonso, *New magnetic chelating sorbent for chromium speciation by magnetic solid phase extraction on-line with inductively coupled plasma optical emission spectrometry*, Talanta. 256 (2023) 124262.
- [36] F.A. Alnasrawi, A.A. Mohammed, T.J. Al-Musawi, *Synthesis, characterization and adsorptive performance of CuMgAl-layered double hydroxides/montmorillonite nanocomposite for the removal of Zn(II) ions*, Environ. Nanotechnology, Monit. Manag. 19 (2023) 100771.
- [37] M. Krawczyk-Coda, E. Stanisiz, *Low cost adsorbents in ultrasound-assisted dispersive micro solid-phase extraction for simultaneous determination of indium and nickel by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry in soils and sediments*, Anal. Methods. 10 (2018) 2681–2690.
- [38] M. Krawczyk-Coda, *Halloysite nanotubes as a solid sorbent in ultrasound-assisted dispersive micro solid-phase extraction for the determination of bismuth in water samples using high-resolution continuum source graphite-furnace atomic absorption spectrometry*, Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc. 129 (2017) 21–27.
- [39] S. Iijima, *Helical microtubules of graphitic carbon*, Nature. 354 (1991) 56–58.
- [40] W.W. Liu, S.P. Chai, A.R. Mohamed, U. Hashim, *Synthesis and characterization of graphene and carbon nanotubes: A review on the past and recent developments*, J. Ind. Eng. Chem. 20 (2014) 1171–1185.
- [41] X. Wang, Q. Li, J. Xie, Z. Jin, J. Wang, Y. Li, K. Jiang, S. Fan, *Fabrication of Ultralong and Electrically Uniform Single-Walled Carbon Nanotubes on Clean Substrates*, Nano Lett. 9 (2009) 3137–3141.
- [42] R. Baby, B. Saifullah, M.Z. Hussein, *Carbon Nanomaterials for the Treatment of Heavy Metal-Contaminated Water and Environmental Remediation*, Nanoscale Res. Lett. 14 (2019) 341.
- [43] K. Koziol, B.O. Boskovic, Y. Noorhana, *Synthesis of Carbon Nanostructures by*

LITERATURA

- CVD Method, in: *Carbon and Oxide Nanostructures*, 1st ed., Springer, Heidelberg, Berlin, 2011: pp. 23–49.
- [44] B.K. Kaushik, M.K. Majumder, *Carbon Nanotube: Properties and Applications*, in: *Carbon Nanotub. Based VLSI Interconnects*, Springer, New Delhi, 2015: pp. 17–37.
- [45] M. Paradise, T. Goswami, *Carbon nanotubes - Production and industrial applications*, *Mater. Des.* 28 (2007) 1477–1489.
- [46] X. Jia, F. Wei, *Advances in Production and Applications of Carbon Nanotubes*, *Top. Curr. Chem.* 375 (2017) 18.
- [47] A.K. Jagadeesan, K. Thangavelu, V. Dhananjeyan, *Carbon nanotubes: Synthesis, properties, and applications*, in: P. Pham, P. Goel, S. Kumar, K. Yadav (Eds.), *21st Century Surf. Sci. a Handb.*, IntechOpen Limited, London, UK, 2020: pp. 107–125.
- [48] A. Tepale-Cortés, H. Moreno-Saavedra, C. Hernandez-Tenorio, T. Rojas-Ramírez, J. Illescas, *Multi-walled carbon nanotubes synthesis by arc discharge method in a glass chamber*, *J. Mex. Chem. Soc.* 65 (2021) 480–490.
- [49] D. Fejes, Z. Pápa, E. Kecsenovity, B. Réti, Z. Toth, K. Hernadi, *Super growth of vertically aligned carbon nanotubes on pulsed laser deposited catalytic thin films*, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 118 (2015) 855–861.
- [50] Á. Pérez Del Pino, E. György, L. Cabana, B. Ballesteros, G. Tobias, *Deposition of functionalized single wall carbon nanotubes through matrix assisted pulsed laser evaporation*, *Carbon N. Y.* 50 (2012) 4450–4458.
- [51] S. Bajaj, V. Jain, N. Sharma, S. Tiwari, R. Saxena, *Efficient lead preconcentration using two chemically functionalized carbon nanotubes in hyphenated flow injection-flame atomic absorption spectrometry system*, *J. Chromatogr. A.* 1638 (2021) 461888.
- [52] M. Manoochchri, L. Naghibzadeh, *A Nanocomposite Based on Dipyritylamine Functionalized Magnetic Multiwalled Carbon Nanotubes for Separation and Preconcentration of Toxic Elements in Black Tea Leaves and Drinking Water*, *Food Anal. Methods.* 10 (2017) 1777–1786.
- [53] S. Tiwari, A. Lochab, K. Jindal, R. Saxena, *Determination of Chromium in Contaminated Water Samples Using Chemically Modified Nanoadsorbent: A Computational and Experimental Study*, *ChemistrySelect.* 8 (2023) 1–7.

LITERATURA

- [54] B. Arora, P. Attri, *Carbon nanotubes (CNTs): A potential nanomaterial for water purification*, J. Compos. Sci. 4 (2020) 1–20.
- [55] X. Yu, W. Sun, J. Ni, *LSEER model for organic compounds adsorption by single-walled carbon nanotubes: Comparison with multi-walled carbon nanotubes and activated carbon*, Environ. Pollut. 206 (2015) 652–660.
- [56] S. Ali, S.A.U. Rehman, H.Y. Luan, M.U. Farid, H. Huang, *Challenges and opportunities in functional carbon nanotubes for membrane-based water treatment and desalination*, Sci. Total Environ. 646 (2019) 1126–1139.
- [57] M.M.A. Aslam, H.W. Kuo, W. Den, M. Usman, M. Sultan, H. Ashraf, *Functionalized carbon nanotubes (Cnts) for water and wastewater treatment: Preparation to application*, Sustain. 13 (2021) 1–54.
- [58] V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis, C. Galiotis, *Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes*, Carbon N. Y. 46 (2008) 833–840.
- [59] P.X. Hou, C. Liu, H.M. Cheng, *Purification of carbon nanotubes*, Carbon N. Y. 46 (2008) 2003–2025.
- [60] S. Ersali, V. Hadadi, O. Moradi, A. Fakhri, *Pseudo-second-order kinetic equations for modeling adsorption systems for removal of ammonium ions using multi-walled carbon nanotube*, Fullerenes, Nanotub. Carbon Nanostructures. (2013) 150527104639002.
- [61] A.E. Burakov, E. V. Galunin, I. V. Burakova, A.E. Kucherova, S. Agarwal, A.G. Tkachev, V.K. Gupta, *Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review*, Ecotoxicol. Environ. Saf. 148 (2018) 702–712.
- [62] K. Pyrzynska, *Carbon nanostructures for separation, preconcentration and speciation of metal ions*, TrAC - Trends Anal. Chem. 29 (2010) 718–727.
- [63] M. Behbahani, A. Bagheri, M.M. Amini, O. Sadeghi, M. Salarian, F. Najafi, M. Taghizadeh, *Application of multiwalled carbon nanotubes modified by diphenylcarbazine for selective solid phase extraction of ultra traces Cd(II) in water samples and food products*, Food Chem. 141 (2013) 48–53.
- [64] H.A. Shaheen, H.M. Marwani, E.M. Soliman, *Selective solid phase extraction and determination of trace Pd(II) using multi-walled carbon nanotubes modified with 8-aminoquinoline*, J. Mol. Liq. 232 (2017) 139–146.

LITERATURA

- [65] M. Tuzen, M. Soylak, *Multiwalled carbon nanotubes for speciation of chromium in environmental samples*, J. Hazard. Mater. 147 (2007) 219–225.
- [66] C. Herrero Latorre, J. Álvarez Méndez, J. Barciela García, S. García Martín, R.M. Peña Crecente, *Carbon nanotubes as solid-phase extraction sorbents prior to atomic spectrometric determination of metal species: A review*, Anal. Chim. Acta. 749 (2012) 16–35.
- [67] J. Hu, C. Chen, X. Zhu, X. Wang, *Removal of chromium from aqueous solution by using oxidized multiwalled carbon nanotubes*, J. Hazard. Mater. 162 (2009) 1542–1550.
- [68] J. Xiao, Q. Zhou, H. Bai, *Application of multiwalled carbon nanotubes treated by potassium permanganate for determination of trace cadmium prior to flame atomic absorption spectrometry*, J. Environ. Sci. 19 (2007) 1266–1271.
- [69] A.H. El-Sheikh, J.A. Sweileh, Y.S. Al-Degs, *Effect of dimensions of multi-walled carbon nanotubes on its enrichment efficiency of metal ions from environmental waters*, Anal. Chim. Acta. 604 (2007) 119–126.
- [70] G. Daneshvar Tarigh, F. Shemirani, *Magnetic multi-wall carbon nanotube nanocomposite as an adsorbent for preconcentration and determination of lead (II) and manganese (II) in various matrices*, Talanta. 115 (2013) 744–750.
- [71] M. Soylak, Y.E. Unsal, *Simultaneous enrichment-separation of metal ions from environmental samples by solid-phase extraction using double-walled carbon nanotubes*, J. AOAC Int. 92 (2009) 1219–1224.
- [72] J.Á. Méndez, J.B. García, R.M.P. Crecente, S.G. Martín, C.H. Latorre, *A new flow injection preconcentration method based on multiwalled carbon nanotubes for the ETA-AAS determination of Cd in urine*, Talanta. 85 (2011) 2361–2367.
- [73] M. Krawczyk, M. Jeszka-Skowron, *Multiwalled carbon nanotubes as solid sorbent in dispersive micro solid-phase extraction for the sequential determination of cadmium and lead in water samples*, Microchem. J. 126 (2016) 296–301.
- [74] P. Liang, Y. Liu, L. Guo, J. Zeng, H. Lu, *Multiwalled carbon nanotubes as solid-phase extraction adsorbent for the preconcentration of trace metal ions and their determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*, J. Anal. At. Spectrom. 19 (2004) 1489–1492.
- [75] Z. Zang, Z. Hu, Z. Li, Q. He, X. Chang, *Synthesis, characterization and application of ethylenediamine-modified multiwalled carbon nanotubes for*

LITERATURA

- selective solid-phase extraction and preconcentration of metal ions*, J. Hazard. Mater. 172 (2009) 958–963.
- [76] H. Peng, N. Zhang, M. He, B. Chen, B. Hu, *Multi-wall carbon nanotubes chemically modified silica microcolumn preconcentration/separation combined with inductively coupled plasma optical emission spectrometry for the determination of trace elements in environmental waters*, Int. J. Environ. Anal. Chem. 96 (2016) 212–224.
- [77] H. Moallaei, J. Bouchara, A. Rad, P. Singh, P. Raizada, H. Nguyen, M. Nadeem, D.A. Giannakoudakis, *Application of Fusarium sp . immobilized on multi-walled carbon nanotubes for solid-phase extraction and trace analysis of heavy metal cations*, Food Chem. 322 (2020) 126757.
- [78] K. Pyrzynska, *Recent Applications of Carbon Nanotubes for Separation and Enrichment of Lead Ions*, Separations. 10 (2023) 152.
- [79] H. Filik, A. Aslihan, *Multi-Walled Carbon Nanotubes Magnetic Composite as an Adsorbent for Preconcentration and Determination of Trace Level Vanadium in Water Samples*, J. Anal. Chem. 76 (2021) 156–164.
- [80] M.D. Amos, *Flame and Vapor Generation Spectrometry*, in: Encycl. Anal. Chem. Appl. Theory Instrum., John Wiley & Sons, Ltd., New Jersey, USA, 2006: pp. 1–24.
- [81] M. Sperling, *Flame and Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry in Environmental Analysis*, in: Encycl. Anal. Chem. Appl. Theory, Instrum., 2006: pp. 1–60.
- [82] B. Feist, R. Sitko, *Method for the determination of Pb, Cd, Zn, Mn and Fe in rice samples using carbon nanotubes and cationic complexes of batophenanthroline*, Food Chem. 249 (2018) 38–44.
- [83] D.L.G. Borges, J.A. Holcombe, *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*, in: Encycl. Anal. Chem., John Wiley & Sons, Ltd, New Jersey, USA, 2017: pp. 1–20.
- [84] S.L.C. Ferreira, M.A. Bezerra, A.S. Santos, W.N.L. dos Santos, C.G. Novaes, O.M.C. de Oliveira, M.L. Oliveira, R.L. Garcia, *Atomic absorption spectrometry – A multi element technique*, TrAC - Trends Anal. Chem. 100 (2018) 1–6.
- [85] C.B. Boss, K.J. Fredeen, *Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*, 3rd ed., Perkin Elmer, Shelton,

LITERATURA

- 2004.
- [86] E. Rosenberg, U. Panne, Atomic Absorption Spectrometry (AAS) and Atomic Emission Spectrometry (AES), in: G. Gauglitz, T. Vo-Dinh (Eds.), *Handb. Spectrosc.*, WILEY-VCH, 2003: pp. 421–496.
- [87] Y. Makonnen, D. Beauchemin, The inductively coupled plasma as a source for optical emission spectrometry and mass spectrometry, in: D. Beauchemin (Ed.), *Sample Introd. Syst. ICPMS ICPOES*, 1st ed., Elsevier B.V., 2020: pp. 1–55.
- [88] K.J. Jankowski, E. Reszke, J.A.C. Broekaert, Microwave Plasma Systems in Optical and Mass Spectroscopy, in: R.A. Meyers (Ed.), *Encycl. Anal. Chem.*, John Wiley & Sons, Ltd, New Jersey, USA, 2016: pp. 1–81.
- [89] K. Jankowski, E. Reszke, An Introduction to Microwave Plasma Spectrometries, in: *Microw. Induc. Plasma Anal. Spectrom.*, RSC, Cambridge, UK, 2010: pp. 1–22.
- [90] K. Jankowski, E. Reszke, Principles of Operation and Construction of Microwave Plasma Cavities, in: *Microw. Induc. Plasma Anal. Spectrom.*, RSC, Cambridge, UK, 2011: pp. 37–93.
- [91] J.D. Cobine, D.A. Wilbur, *The electronic torch and related high frequency phenomena*, *J. Appl. Phys.* 22 (1951) 835–841.
- [92] H.P. Broida, M.W. Chapman, *Stable Nitrogen Isotope Analysis by Optical Spectroscopy*, *Anal. Chem.* 30 (1958) 2049–2055.
- [93] C.I.M. Beenakker, *A cavity for microwave-induced plasmas operated in helium and argon at atmospheric pressure*, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 31 (1976) 483–486.
- [94] O. Yukio, *Annular-Shaped Atmospheric Microwave-Induced Pressure for Emission Nitrogen Spectrometry Plasma at of Solutions*, *Anal. Sci.* 7 (1991) 283–288.
- [95] K. Jankowski, E. Reszke, *Recent developments in instrumentation of microwave plasma sources for optical emission and mass spectrometry: Tutorial review*, *J. Anal. At. Spectrom.* 28 (2013) 1196–1212.
- [96] H. Matusiewicz, *A novel microwave plasma cavity assembly for atomic emission spectrometry*, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 47 (1992) 1221–1227.
- [97] K. Jankowski, R. Parosa, A. Ramsza, E. Reszke, *Vertically positioned axially viewed aerosol cooled plasma - a new design approach for microwave induced*

LITERATURA

- plasma optical spectrometry with solution nebulization*, Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc. 54 (1999) 515–525.
- [98] W. Yang, H. Zhang, A. Yu, Q. Jin, *Microwave plasma torch analytical atomic spectrometry*, Microchem. J. 66 (2000) 147–170.
- [99] L. Zeng, M. Wu, S. Chen, R. Zheng, Y. Rao, X. He, Y. Duan, X. Wang, *Direct and sensitive determination of Cu, Pb, Cr and Ag in soil by laser ablation microwave plasma torch optical emission spectrometry*, Talanta. 246 (2022) 123516.
- [100] D. Yu, H. Wei, Y. Li, Y. Shao, W. Jin, B. Yu, *Study on a modified spectral standardization method and quantitative analysis of cement based on microwave plasma torch*, J. Anal. At. Spectrom. (2023) 11–13.
- [101] V. Balaram, *Microwave plasma atomic emission spectrometry (MP-AES) and its applications – A critical review*, Microchem. J. 159 (2020) 105483.
- [102] B.M. Fontoura, F.C. Jofré, T. Williams, M. Savio, G.L. Donati, J.A. Nóbrega, *Is MIP-OES a suitable alternative to ICP-OES for trace element analysis?*, J. Anal. At. Spectrom. 37 (2022) 966–984.
- [103] C.B. Williams, R.S. Amais, B.M. Fontoura, B.T. Jones, J.A. Nóbrega, G.L. Donati, *Recent developments in microwave-induced plasma optical emission spectrometry and applications of a commercial Hammer-cavity instrument*, TrAC - Trends Anal. Chem. 116 (2019) 151–157.
- [104] T.O. Samarina, D.S. Volkov, I. V. Mikheev, M.A. Proskurnin, *High-Sensitivity and High-Performance Determination of Trace Aluminum in Water for Pharmaceutical Purposes by Microwave Plasma and Inductively Coupled Plasma–Atomic Emission Spectrometry*, Anal. Lett. 51 (2018) 659–672.
- [105] I.F. Seregina, A.I. Volkov, K. Ossipov, M.A. Bolshov, *Characterization of REE-Nb ores by a combination of spectrochemical techniques*, Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc. 148 (2018) 172–182.
- [106] C.S. Yue, K.Y. You, C.W. Tan, K.H. Ng, *Method development and determination of potassium and phosphorus in oil palm organic fertilizers by microwave plasma atomic emission spectrometry (MP-AES)*, J. Iran. Chem. Soc. 19 (2022) 4435–4443.
- [107] W. Helmeczi, E. Helmeczi, L.A. Baker, Y. Wang, I.D. Brindle, *Development of a general acid method for the digestion of gold ore samples together with a*

LITERATURA

- comparison of extraction solvents for gold and determination by microwave-induced plasma-atomic emission spectrometry (MIP-AES)*, J. Anal. At. Spectrom. 33 (2018) 1336–1344.
- [108] A.M. Bilgiç, E. Voges, U. Engel, J.A.C. Broekaert, *Low-power 2.45 GHz microwave induced helium plasma source at atmospheric pressure based on microstrip technology*, J. Anal. At. Spectrom. 15 (2000) 579–580.
- [109] P. Pohl, I. Jimenéz Zapata, E. Voges, N.H. Bings, J.A.C. Broekaert, *Comparison of the cold vapor generation using NaBH₄ and SnCl₂ as reducing agents and atomic emission spectrometry for the determination of Hg with a microstrip microwave induced argon plasma exiting from the wafer*, Microchim. Acta. 161 (2008) 175–184.
- [110] H. Matusiewicz, M. Ślachciński, *Trace determination of Hg together with As, Sb, Se by miniaturized optical emission spectrometry integrated with chemical vapor generation and capacitively coupled argon microwave miniplasma discharge*, Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc. 133 (2017) 52–59.
- [111] Y. Duan, Y. Li, Z. Du, Q. Jin, J.A. Olivares, *Instrumentation and fundamental studies on glow discharge-microwave-induced plasma (GD-MIP) tandem source for optical emission spectrometry*, Appl. Spectrosc. 50 (1996) 977–984.
- [112] M.W. Borer, G.M. Hieftje, *Inductively coupled plasma-microwave induced plasma tandem source for atomic emission spectrometry*, J. Anal. At. Spectrom. 8 (1993) 339–348.
- [113] A.J. Schwartz, Y. Cheung, J. Jevtic, V. Pikelja, A. Menon, S.J. Ray, G.M. Hieftje, *New inductively coupled plasma for atomic spectrometry: The microwave-sustained, inductively coupled, atmospheric-pressure plasma (MICAP)*, J. Anal. At. Spectrom. 31 (2016) 440–449.
- [114] X. Hou, R.S. Amais, B.T. Jones, G.L. Donati, *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*, in: R.A. Meyers (Ed.), *Encycl. Anal. Chem.*, John Wiley & Sons, Ltd, New Jersey, USA, 2006: pp. 1–25.
- [115] Z. Cheng, Y. Zheng, R. Mortlock, A. Van Geen, *Rapid multi-element analysis of groundwater by high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometry*, Anal. Bioanal. Chem. 379 (2004) 512–518.
- [116] E. Kiliç, A. Dundar, S. Özdemir, O. Veysl, *Preconcentration of Sn in real water samples by solid phase extraction based on the use of Helvella leucopus as a fungal*

LITERATURA

- biomass prior to its determination by ICP-OES*, *At. Spectrosc.* 34 (2013) 133–139.
- [117] K. Jankowski, *Evaluation of analytical performance of low-power MIP-AES with direct solution nebulization for environmental analysis*, *J. Anal. At. Spectrom.* 14 (1999) 1419–1423.
- [118] Z. Sajtos, P. Herman, S. Harangi, E. Baranyai, *Elemental analysis of Hungarian honey samples and bee products by MP-AES method*, *Microchem. J.* 149 (2019) 103968.
- [119] N. Ozbek, *Elemental analysis of henna samples by MP AES*, *J. Turkish Chem. Soc. Sect. A Chem.* 5 (2018) 857–868.
- [120] P. Niedzielski, L. Kozak, M. Wachelka, K. Jakubowski, J. Wybieralska, *The microwave induced plasma with optical emission spectrometry (MIP-OES) in 23 elements determination in geological samples*, *Talanta.* 132 (2015) 591–599.
- [121] J.M. Harrington, E.P. Poitras, F.X. Weber, R.A. Fernando, C. Liyanapatirana, V.G. Robinson, K.E. Levine, S. Waidyanatha, *Validation of Analytical Method for Determination of Thallium in Rodent Plasma and Tissues by Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry (ICP-MS)*, *Anal. Lett.* 55 (2022) 1269–1280.
- [122] Y.O. Kamoto, H.M. Urohashi, S.W. Ake, *Detection of Aqueous Fluoride with a High-Power Microwave-Induced Helium Plasma at Atmospheric Pressure*, 17 (2001) 967–970.
- [123] J. Sneddon, *Sample Introduction: Basic Needs*, in: J. Sneddon (Ed.), *Sample Introd. At. Spectrosc.*, Elsevier Science Publishers B.V., 1990: pp. 1–11.
- [124] A. Canals, M.A. Aguirre, *Roles of Nebulizers in Analytical Chemistry*, in: R. Meyers (Ed.), *Encycl. Anal. Chem.*, John Wiley & Sons, Ltd, New Jersey, USA, 2015: pp. 1–45.
- [125] S.L. Bonchin, G.K. Zoorob, J.A. Caruso, *Atomic absorption, methods and instrumentation*, in: J.C. Lindon, G.E. Tranter, D.W. Koppenaal (Eds.), *Encycl. Spectrosc. Spectrom.*, 3rd ed., Elsevier Ltd., 2017: pp. 58–64.
- [126] A. Canals, M.Á. Aguirre, M. Ahmadi, *Analytical Nebulizers. Fundamentals and Applications*, Elsevier, Amsterdam, 2023.
- [127] J.A. Burgener, Y. Makonnen, *Nebulization systems*, in: *Sample Introd. Syst. ICPMS ICPOES*, Elsevier B.V., 2020: pp. 57–142.
- [128] J.L. Todolí, J.M. Mermet, *Sample introduction systems for the analysis of liquid microsamples by ICP-AES and ICP-MS*, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*

LITERATURA

- 61 (2006) 239–283.
- [129] M.Á. Aguirre, M. Ahmadi, Nanonebulizers, in: A. Canals, M.Á. Aguirre, M. Ahmadi (Eds.), *Anal. Nebul. Fundam. Appl.*, Elsevier, Amsterdam, 2023: pp. 57–71.
- [130] *OneNeb®*, *Ingeniaticas Tecnologias S. L.*, (n.d.). <https://ingeniaticas.com/oneneb/> (ostatni dostep: 28.03.2023).
- [131] E.J. Dos Santos, M.P. Dos Santos, A.B. Herrmann, R.E. Sturgeon, *Rapid determination of Ti in TiO₂ by ICP OES*, *Anal. Methods*. 8 (2016) 6463–6467.
- [132] A.M. Gañán-Calvo, *Enhanced liquid atomization: From flow-focusing to flow-blurring*, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 214101.
- [133] H. Matusiewicz, M. Ślachciński, B. Almagro, A. Canals, *Evaluation of various types of micronebulizers and spray chamber configurations for microsamples analysis by microwave induced plasma optical emission spectrometry*, *Chem. Analityczna*. 54 (2009) 1219–1244.
- [134] H. Matusiewicz, M. Ślachciński, *Interfacing a microchip-based capillary electrophoresis system with a microwave induced plasma spectrometry for copper speciation*, *Cent. Eur. J. Chem.* 9 (2011) 896–903.
- [135] K. Jankowski, Ultrasonic nebulizers, in: A. Canals, M.Á. Aguirre, M. Ahmadi (Eds.), *Anal. Nebul. Fundam. Appl.*, Elsevier, 2023: pp. 153–173.
- [136] R. Thomas, Sample introduction, in: R. Thomas (Ed.), *Pract. Guid. to ICP-MS*, Taylor & Francis Inc, New York, 2013: pp. 13–22.
- [137] J.L. Todoli, J.M. Mermet, Spray Chamber Design, in: J.L. Todoli, J.M. Mermet (Eds.), *Liq. Sample Introd. ICP Spectrom.*, Elsevier, 2008: pp. 77–118.
- [138] M. Ślachciński, Multinebulizers, in: A. Canals, M.Á. Aguirre, M. Ahmadi (Eds.), *Anal. Nebul. Fundam. Appl.*, Elsevier, Amsterdam, 2023: pp. 73–107.
- [139] M.Á. Aguirre, N. Kovachev, B. Almagro, M. Hidalgo, A. Canals, *Compensation for matrix effects on ICP-OES by on-line calibration methods using a new multi-nebulizer based on Flow Blurring® technology*, *J. Anal. At. Spectrom.* 25 (2010) 1724–1732.
- [140] M. García, M.Á. Aguirre, A. Canals, *Determination of As, Se, and Hg in fuel samples by in-chamber chemical vapor generation ICP OES using a Flow Blurring® multinebulizer*, *Anal. Bioanal. Chem.* 409 (2017) 5481–5490.
- [141] C.D. Pereira, M.Á. Aguirre, J.A. Nóbrega, M. Hidalgo, A. Canals, *Aerosol*

LITERATURA

- generation of As and Se hydrides using a new Flow Blurring® multiple nebulizer for sample introduction in inductively coupled plasma optical emission spectrometry*, *Microchem. J.* 112 (2014) 82–86.
- [142] P. Pohl, R.E. Sturgeon, *Simultaneous determination of hydride- and non-hydride-forming elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry*, *TrAC - Trends Anal. Chem.* 29 (2010) 1376–1389.
- [143] H. Matusiewicz, M. Ślachciński, *Simultaneous determination of hydride forming (As, Bi, Ge, Sb, Se, Sn) and Hg and non-hydride forming (Ca, Fe, Mg, Mn, Zn) elements in sonicate slurries of analytical samples by microwave induced plasma optical emission spectrometry with dual-mode sample introduction system*, *Microchem. J.* 86 (2007) 102–111.
- [144] P. Pohl, J.A.C. Broekaert, *Spectroscopic and analytical characteristics of an inductively coupled argon plasma combined with hydride generation with or without simultaneous introduction of the sample aerosol for optical emission spectrometry*, *Anal. Bioanal. Chem.* 398 (2010) 537–545.
- [145] J. Proch, P. Niedzielski, *In-spray chamber hydride generation by multi-mode sample introduction system (MSIS) as an interface in the hyphenated system of high performance liquid chromatography and inductivity coupled plasma optical emission spectrometry (HPLC/HG-ICP-OES) in arsenic species determination*, *Talanta.* 208 (2020).
- [146] J. Proch, P. Niedzielski, *Iron species determination by high performance liquid chromatography with plasma based optical emission detectors: HPLC-MIP OES and HPLC-ICP OES*, *Talanta.* 231 (2021) 122403.
- [147] J. Proch, P. Niedzielski, *Multi-mode Sample Introduction System (MSIS) as an interface in the hyphenated system 2 HPLC-MSIS-ICP-OES in simultaneous determination of metals and metalloids species*, *Anal. Chim. Acta.* 1147 (2021) 1–14.
- [148] H. Matusiewicz, M. Ślachciński, *Method development for simultaneous multi-element determination of hydride forming elements (As, Bi, Ge, Sb, Se, Sn) and Hg by microwave induced plasma-optical emission spectrometry using integrated continuous-microflow ultrasonic nebulizer-hydride genera*, *Microchem. J.* 95 (2010) 213–221.
- [149] H. Matusiewicz, M. Ślachciński, *Method development for simultaneous*

LITERATURA

- determination of transition (Au, Ag, Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn) and noble (Pd, Pt, Rh) metal volatile species by microwave- induced plasma spectrometry using ultrasonic micronebulizer dual capillary sample introduction sys*, Spectrosc. Lett. 43 (2010) 172–182.
- [150] H. Matusiewicz, M. Ślachciński, *Method development for simultaneous multi-element determination of transition (Au, Ag) and noble (Pd, Pt, Rh) metal volatile species by microwave induced plasma spectrometry using a triple-mode microflow ultrasonic nebulizer and in situ chemical vapor gen*, J. Anal. At. Spectrom. 25 (2010) 1324–1333.
- [151] H. Matusiewicz, M. Ślachciński, *Simultaneous determination of As, Bi, Sb, Se and Sn by microwave induced plasma spectrometry using a quadruple-mode microflow ultrasonic nebulizer for in situ hydride generation with internal standardization*, Microchem. J. 131 (2017) 70–78.
- [152] H. Matusiewicz, M. Ślachciński, *Ultrasonic nebulization, multimode sample introduction system for simultaneous determination of hydride-forming, cold vapor, and non-hydride-forming elements by microwave-induced plasma spectrometry*, Spectrosc. Lett. 47 (2014) 415–426.
- [153] K. Jurowski, W. Piekoszewski, *Spektrometria mas sprzężona z plazmą wzbudzoną indukcyjnie z mikropróbkowaniem za pomocą odparowania laserowego (LA ICP-MS)*, Scientiae et Didactics, Kraków, 2015.
- [154] M. Thompson, J.E. Coulter, F. Sieper, *Laser ablation for the introduction of solid samples into an inductively coupled plasma for atomic-emission spectrometry*, Analyst. 106 (1981) 32–39.
- [155] A.L. Gray, *Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source mass spectrometry*, Analyst. 110 (1985) 551–556.
- [156] J. Koch, D. Günther, *Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*, in: J.C. Lindon, G.E. Tranter, D.W. Koppenaal (Eds.), *Encycl. Spectrosc. Spectrom.*, 3rd ed., Elsevier Ltd, 2016: pp. 526–532.
- [157] I. Horn, *Laser Ablation in Atomic Spectroscopy*, *Encycl. Anal. Chem.* (2010).
- [158] R.E. Russo, X.L. Mao, J. Yoo, J.J. Gonzalez, *Laser ablation*, in: *Laser-Induced Break. Spectrosc. Second Ed.*, 2nd ed., Elsevier B.V., 2020: pp. 41–70.
- [159] M.B. Fricker, D. Günther, *Instrumentation, Fundamentals, and Application of Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry*, in: *Recent Adv.*

LITERATURA

- Laser Ablation ICP-MS Archaeol., Springer, Berlin, 2016: pp. 1–19.
- [160] W. Żyrnicki, J. Borkowska-Burnecka, E. Bulska, E. Szmyd, *Metody analitycznej spektrometrii atomowej. Teoria i praktyka*, Malamut, Warszawa, 2010.
- [161] A.J. Lee, J.M. Dawes, M.J. Withford, *Investigation of femtosecond laser induced thermal ablation of polyethylene*, J. Laser Appl. 20 (2008) 154–159.
- [162] G.L. Donati, R.S. Amais, *Fundamentals and new approaches to calibration in atomic spectrometry*, J. Anal. At. Spectrom. 34 (2019) 2353–2369.
- [163] AOAC Guidelines for Single Laboratory Validation of Chemical Methods for Dietary Supplements and Botanicals., in: AOAC Int., (Arlington: Association of Official Analytical Chemists), 2002: pp. 1–38.
- [164] J.A. Carter, A.I. Barros, J.A. Nóbrega, G.L. Donati, *Traditional calibration methods in atomic spectrometry and new calibration strategies for inductively coupled plasma mass spectrometry*, Front. Chem. 6 (2018) 1–25.
- [165] J.M. Andrade, J. Terán-Baamonde, R.M. Soto-Ferreiro, A. Carlosena, *Interpolation in the standard additions method*, Anal. Chim. Acta. 780 (2013) 13–19.
- [166] P. Konieczka, J. Namieśnik, *Ocena i kontrola jakości wyników pomiarów analitycznych*, Wydawnictwo Naukowo Techniczne, Warszawa, 2007.
- [167] A. Törvényi, K. Judprasong, A. Fajgelj, *Method performance study of on-line internal standard addition in inductively coupled plasma mass spectrometry*, J. Anal. At. Spectrom. 22 (2007) 1152–1157.
- [168] S.J. Abellán-Martín, M.Á. Aguirre, A. Canals, *Applicability of microwave induced plasma optical emission spectrometry for wear metal determination in lubricant oil using a multinebulizer*, J. Anal. At. Spectrom. 38 (2023) 1379–1386.
- [169] W.B. Jones, G.L. Donati, C.P. Calloway, B.T. Jones, *Standard dilution analysis*, Anal. Chem. 87 (2015) 2321–2327.
- [170] A.G. Althoff, C.B. Williams, T. McSweeney, D.A. Gonçalves, G.L. Donati, *Microwave-Induced Plasma Optical Emission Spectrometry (MIP OES) and Standard Dilution Analysis to Determine Trace Elements in Pharmaceutical Samples*, Appl. Spectrosc. 71 (2017) 2692–2698.
- [171] M. García, M.Á. Aguirre, A. Canals, *A new multinebulizer for spectrochemical analysis: Wear metal determination in used lubricating oils by on-line standard dilution analysis (SDA) using inductively coupled plasma optical emission*

LITERATURA

- spectrometry (ICP OES)*, *J. Anal. At. Spectrom.* 35 (2020) 265–272.
- [172] W.B. Jones, G.L. Donati, C.P. Calloway, B.T. Jones, *Automated standard dilution analysis*, *J. Anal. At. Spectrom.* 35 (2020) 178–187.
- [173] K.P. Jochum, B. Stoll, U. Weis, D.E. Jacob, R. Mertz-Kraus, M.O. Andreae, *Non-matrix-matched calibration for the multi-element analysis of geological and environmental samples using 200 nm femtosecond LA-ICP-MS: A comparison with nanosecond lasers*, *Geostand. Geoanalytical Res.* 38 (2014) 265–292.
- [174] R.E. Russo, X. Mao, J.J. Gonzalez, V. Zorba, J. Yoo, *Laser ablation in analytical chemistry-a review*, *Talanta.* 57 (2002) 425–451.
- [175] C. Pickhardt, J.S. Becker, H.J. Dietze, *A new strategy of solution calibration in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for multielement trace analysis of geological samples*, *Fresenius. J. Anal. Chem.* 368 (2000) 173–181.
- [176] D. Pozebon, G.L. Scheffler, V.L. Dressler, *Recent applications of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) for biological sample analysis: A follow-up review*, *J. Anal. At. Spectrom.* 32 (2017) 890–919.
- [177] H. Matusiewicz, *A microwave plasma cavity assembly for atomic emission spectrometry*, *Fresenius. J. Anal. Chem.* 355 (1996) 623–625.
- [178] W. Quillfeldt, *Application of light guides on the PLASMAQUANT-110 ICP Spectrometer - Analytical capabilities and analytical performance*, *Fresenius. J. Anal. Chem.* 340 (1991) 459–463.
- [179] *Meinhard nebulizer*, (n.d.). <https://www.meinhard.com/files/Specifications.pdf> (ostatni dostęp: 28.03.2023).
- [180] *One Neb nebulizer*, (n.d.). <https://www.agilent.com/cs/library/packageinsert/public/Agilent-5991-3665EN-Nebulizer-Final-Lo.pdf> (ostatni dostęp: 28.03.2023).
- [181] *DS-5 Nebulizer*, (n.d.). <https://www.teledynecetac.com/products/nebulizers/ds-5-nebulizer> (ostatni dostęp: 09.05.2023).
- [182] H. Matusiewicz, *A simple PTFE microsampling device for discrete injection*, *Int. Lab.* 22 (1983) 24–26.
- [183] *Mieszadło magnetyczne*, (n.d.). <https://www.ika.com/pl/Produkty-LabEq/Mieszadla-magnetyczne-pg188/topolino-3368000/> (ostatni dostęp: 14.04.2023).

LITERATURA

- [184] R. Payling, P. Larkins, *Optical Emission Lines of the Elements*, John Wiley & Sons, Ltd, Nowy Jork, USA, 2000.
- [185] Y. Zhu, A. Itoh, H. Haraguchi, *Multielement determination of trace metals in seawater by ICP-MS using a chelating resin-packed minicolumn for preconcentration*, Bull. Chem. Soc. Jpn. 78 (2005) 107–115.
- [186] J.T. Sloop, S.C. Allen, J.A. Carter, G.L. Donati, B.T. Jones, *Matrix-matched two-point calibration based on the standard dilution analysis method*, Microchem. J. 160 (2021) 105740.
- [187] L. Ouni, A. Ramazani, S. Taghavi Fardood, *An overview of carbon nanotubes role in heavy metals removal from wastewater*, Front. Chem. Sci. Eng. 13 (2019) 274–295.
- [188] M. Janeda, M. Krawczyk-Coda, M. Ślachciński, *Discrete micro-volume suspension injection to microwave induced plasma for simultaneous determination of cadmium and lead pre-concentrated on multiwalled carbon nanotubes in optical emission spectrometry*, Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc. 201 (2023) 106614.
- [189] C. Dietz, Y. Madrid, C. Cámara, P. Qucvauriller, *Simultaneous determination of As, Hg, Se and Sb by hydride generation-microwave induced plasma atomic emission spectrometry after preconcentration in a cryogenic trap*, J. Anal. At. Spectrom. 14 (1999) 1349–1355.
- [190] C. Duyck, R.R. Alves Peixoto, A.A. Rocha, H. Guilhermond de Souza Severino, P.V. Oliveira, R. Damasceno, R. Lorençatto, *Aerosol dilution for the introduction of complex matrix samples in plasma-based spectrometry techniques: a tutorial review*, J. Anal. At. Spectrom. 37 (2022) 474–496.
- [191] K.A. Aadim, S.N. Mazhir, N.K. Abdalameer, A.H. Ali, *Influence of Gas Flow Rate on Plasma Parameters Produced by a Plasma Jet and its Spectroscopic Diagnosis Using the OES Technique*, IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 987 (2020).
- [192] K. Jankowski, A. Jackowska, *Spectroscopic diagnostics for evaluation of the analytical potential of argon + helium microwave-induced plasma with solution nebulization*, J. Anal. At. Spectrom. 22 (2007) 1076–1082.
- [193] P. Jamróz, P. Pohl, W. Żyrnicki, *Spectroscopic evaluation of a low power atmospheric pressure mixed argon-helium microwave induced plasma combined with the chemical generation of volatile species for the optical emission*

LITERATURA

- spectrometric determination of arsenic, antimony and mercury*, J. Anal. At. Spectrom. 27 (2012) 1772–1779.
- [194] A. Kashani, D. Bandura, J. Mostaghimi, *Spray characterization of pneumatic concentric nebulizer used in Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry (ICP-MS)*, At. Sprays. 20 (2009) 415–433.
- [195] M.Á. Aguirre, A. Canals, *Aerosol characterization*, in: A. Canals, M.Á. Aguirre, M. Ahmadi (Eds.), *Anal. Nebul. Fundam. Appl.*, Elsevier, Amsterdam, 2023: pp. 35–53.
- [196] B. Almagro, A.M. Gañán-Calvo, A. Canals, *Preliminary characterization and fundamental properties of aerosols generated by a flow focusing pneumatic nebulizer*, J. Anal. At. Spectrom. 19 (2004) 1340–1346.
- [197] V. Geertsen, P. Lemaitre, M. Tabarant, F. Chartier, *Influence of design and operating parameters of pneumatic concentric nebulizer on micro-flow aerosol characteristics and ICP-MS analytical performances*, J. Anal. At. Spectrom. 27 (2012) 146–158.
- [198] H. Matusiewicz, M. Ślachciński, *Analytical evaluation of a quadruple-mode micro-flow ultrasonic nebulizer for sample introduction in microwave induced plasma spectrometry*, Microchem. J. 130 (2017) 345–352.
- [199] T. Okamoto, Y. Okamoto, *High-power microwave-induced helium plasma at atmospheric pressure for trace element analysis*, IEEJ Trans. Fundam. Mater. 127 (2007) 272–276.
- [200] K. Jankowski, D. Karmasz, A. Ramsza, E. Reszke, *Characteristics of nebulizers for microwave induced plasma atomic emission spectrometry. II. Ultrasonic nebulizers*, Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc. 52 (1997) 1813–1823.
- [201] M. Ahmadi, M.Á. Aguirre, *Discrete droplet generation*, in: A. Canals, M.Á. Aguirre, M. Ahmadi (Eds.), *Anal. Nebul. Fundam. Appl.*, Elsevier, 2023: pp. 109–119.
- [202] A.K. Deb, C.C. Chusuei, *Aqueous Solution Surface Chemistry of Carbon Nanotubes*, in: S. Suzuki (Ed.), *Phys. Chem. Prop. Carbon Nanotub.*, IntechOpen Limited, London, UK, 2013: pp. 275–295.
- [203] Ihsanullah, A. Abbas, A.M. Al-Amer, T. Laoui, M.J. Al-Marri, M.S. Nasser, M. Khraisheh, M.A. Atieh, *Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: Critical review of adsorption applications*, Sep. Purif. Technol.

LITERATURA

- 157 (2016) 141–161.
- [204] C.L. Lee, H.C. Hsi, C.M. Chang, *Linear correlation between electronegativity and adsorption energy of hydrated metal ions by carboxyl-functionalized single-walled carbon nanotubes*, J. Nanoparticle Res. 25 (2023) 59.
- [205] N. Unceta, F. Séby, J. Malherbe, O.F.X. Donard, *Chromium speciation in solid matrices and regulation: A review*, Anal. Bioanal. Chem. 397 (2010) 1097–1111.
- [206] E. MarguÍ, I. Queralt, M. Hidalgo, *Determination of cadmium at ultratrace levels in environmental water samples by means of total reflection X-ray spectrometry after dispersive liquid-liquid microextraction*, J. Anal. At. Spectrom. 28 (2013) 266–273.
- [207] E. MarguÍ, B. Zawisza, R. Skorek, T. Theato, I. Queralt, M. Hidalgo, R. Sitko, *Analytical possibilities of different X-ray fluorescence systems for determination of trace elements in aqueous samples pre-concentrated with carbon nanotubes*, Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc. 88 (2013) 192–197.
- [208] *Granica wykrywalności*, (n.d.). <https://goldbook.iupac.org/terms/view/L03540> (ostatni dostęp: 12.07.2023).

7. STRESZCZENIE

STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono zastosowanie technik nieciągłego wprowadzania mikropróbek nanomateriałów wzbogaconych o określone jony do plazmy indukowanej mikrofalowo w celu jednoczesnego oznaczania pierwiastków w próbkach wód.

Opracowano procedurę wyizolowania/wzbogacania wybranych metali z matrycy wodnej na wielościennych nanorurkach węglowych (MWCNTs), opartą na ekstrakcji dyspersyjnej do mikrofazy stałej (DMSPE), a także techniki umożliwiające wprowadzanie mikrolitrowych objętości zawiesin nanorurek oparte na układzie rozpylacz/poosiowa komora mgielna.

Pierwszy system składał się z pneumatycznego rozpylacza v-rowkowego i poosiowej komory mgielnej i został przystosowany do dyskretnego wstrzykiwania porcji (10 μL) zawiesiny do plazmy mikrofalowej (DMSPE–DSIS–MIP OES).

Drugi system stanowił dozownik, złożony z generatora ultradźwiękowego (USS) wyposażonego w cztery niezależne króćce do podawania roztworów/próbek, dwóch pomp strzykawkowych, pompy perystaltycznej i poosiowej komory mgielnej. Technikę DMSPE–USS–MIP OES zastosowano do przeprowadzenia kalibracji *on-line*, wstrzykiwania mikroobjętości zawiesiny (15 μL) oraz wprowadzania roztworu wzorca wewnętrznego, w jednym urządzeniu, bez konieczności demontowania układu

Trzeci sposób mikropróbkowania polegał na zastosowaniu wiązki laserowej (Nd:YAG 266 nm) do wprowadzania oznaczanych składników do plazmy mikrofalowej w formie aerozolu/cząstek, po odparowaniu bezpośrednio z nanomateriałów (LA–MIP OES).

Dokonano optymalizacji metodą jednej zmiennej i metodą wieloczynnikową (simpleks), parametrów związanych z pracą plazmy oraz systemu wprowadzania. Dobrano kompromisowe warunki procesu wzbogacania oznaczanych składników i przygotowania próbek. Porównano wartości podstawowych parametrów analitycznych opracowanych systemów: granice wykrywalności (LOD), precyzja (%RSD) ze standardowym układem wprowadzania roztworów (rozpylacz Meinharda/cyklonowa komora mgielna) oraz zbadano wpływ pierwiastków matrycowych, powszechnie występujących w próbkach wód (Na, K, Mg, Ca). Wartości LOD (3σ) uzyskane techniką DMSPE–DSIS–MIP OES wynosiły 0,7 i 0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ odpowiednio dla Cd i Pb, natomiast otrzymane techniką DMSPE–USS–MIP OES były równe 0,4; 1,0; 0,5; 0,1 oraz 0,7 $\mu\text{g L}^{-1}$ odpowiednio dla kadmu, kobaltu, chromu, ołowiu i cynku. Zastosowanie techniki łączonej LA–MIP OES pozwoliło uzyskać granice wykrywalności wynoszące odpowiednio 0,4; 0,4; 0,3; 0,2 oraz 0,2 $\mu\text{g L}^{-1}$ dla Cd, Co, Cr, Pb i Zn. Precyzje dla

STRESZCZENIE

wszystkich technik, dla oznaczanych składników, zawierały się w przedziale 5–9%.

Użyteczność opracowanych technik sprawdzono poprzez oznaczenie wybranych składników w certyfikowanych materiałach odniesienia (CRM): ERM–CA011b, SRM 1643e, TMDA–54.5. Metody zastosowano do oznaczenia kadmu, kobaltu, chromu, ołowiu i cynku w wodzie morskiej, wodzie rzecznej i jeziornej.

8. ABSTRACT

ABSTRACT

In the dissertation, the application of discontinuous introduction of microsamples of nanomaterials enriched of specific metal ions into the microwave induced plasma, for the simultaneous determination of elements in water samples was presented.

The procedure of isolation/pre-concentration of selected metals from water matrix on the multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs), based on dispersive micro solid-phase extraction (DMSPE), as well as the techniques enabling of introduction of microliter volumes of carbon nanotubes suspensions based on nebulizer/on-axis spray chamber, was developed.

The first system was consisted of v-groove type, pneumatic nebulizer and on-axis spray chamber and it was adopted for discrete injection of portion (10 μL) of suspension to the microwave plasma (DMSPE–DSIS–MIP OES).

The second system was a sampler, consisted of ultrasonic generator (USS) equipped with four independent sample/solutions delivery inlets, two syringe pumps, a peristaltic pump and on-axis spray chamber. The DMSPE–USS–MIP OES technique was used for carried out of the on-line calibration, injection of micro-volume suspension sample (15 μL) and simultaneous introduction of internal standard solution in single device, without disassembling the system.

The third microsampling method involved the use of laser beam (Nd:YAG 266 nm) to introduce the analytes into the microwave plasma as an aerosol/particles, after evaporation directly from the nanomaterials (LA–MIP OES).

The univariate and multivariate (simplex) method for the optimization of parameters influencing to plasma stability and the sample introduction system was applied. Also, compromise conditions of pre-concentration of determined elements and sample preparation, were selected. The values of basic analytical parameters: limit of detection (LOD) and precision (%RSD) of systems developed/used, with the standard liquid samples introduction system (Meinhard-type nebulizer/cyclonic spray chamber) were compared, and the influence of commonly present in real water samples matrix elements (Na, K, Mg, and Ca) was studied. Obtained detection limits (3σ) for the DMSPE-DSIS-MIP OES technique were 0.7 $\mu\text{g L}^{-1}$ for Cd and 0.1 $\mu\text{g L}^{-1}$ for Pb, while those obtained for the DMSPE-USS-MIP OES technique were 0.4; 1.0; 0.5; 0.1 and 0.7 $\mu\text{g L}^{-1}$ for cadmium, cobalt, chromium, lead and zinc, respectively. Using the hyphenated LA–MIP OES technique yielding LODs equals 0.4; 0.4; 0.3; 0.2 and 0.2 $\mu\text{g L}^{-1}$ for Cd, Co, Cr, Pb and Zn, respectively.

ABSTRACT

The applicability of the developed sample introduction systems was confirmed by determining selected elements in certified reference materials (CRMs): ERM-CA011b, SRM 1643e, TMDA-54.5. The methods were applied to the determination of cadmium, cobalt, chromium, lead and zinc in seawater, river water and lake water.

9. WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

| | |
|------------------------|--|
| %RSD | względne odchylenie standardowe (ang. <i>relative standard deviation</i>) |
| APDC | pirolidynoditiokarbaminian amonu (ang. <i>ammonium pyrrolidine dithiocarbamate</i>) |
| CCVD | katalityczno-chemiczne osadzanie z fazy gazowej (ang. <i>catalytic chemical vapor deposition</i>) |
| CE | elektroforeza kapilarna (ang. <i>capillary electrophoresis</i>) |
| CMA | komora mgielna CMA (ang. <i>concomitant metals analyzer</i>) |
| CMP | plazma sprzężona pojemnościowo (ang. <i>capacitatively coupled microwave plasma</i>) |
| CNTs | nanorurki węglowe (ang. <i>carbon nanotubes</i>) |
| CRM | certyfikowane materiały odniesienia (ang. <i>certified reference materials</i>) |
| CVG | chemiczne generowanie par (ang. <i>chemical vapor generation</i>) |
| D-DIHEN | wysokowydajny mikrorozpylacz pneumatyczny (ang. <i>demountable direct injection high efficiency nebulizer</i>) |
| DMSPE | ekstrakcja dyspersyjna do mikrofazy stałej (ang. ang. <i>dispersive micro-solid phase extraction</i>) |
| DMSPE-DSIS- MIP OES | technika dyskretnego wprowadzania mikropróbek zawiesin do plazmy indukowanej mikrofalowo z zastosowaniem ekstrakcji dyspersyjnej do mikrofazy stałej |

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

| | |
|-----------|---|
| | <i>(ang. dispersive micro solid-phase extraction -discrete sample introduction system-microwave induced plasma optical emission spectrometry)</i> |
| DSIS | technika dyskretnego mikropróbkowania zawiesin <i>(ang. discrete sample introduction system)</i> |
| DS-5 | poosiowa mgielna DS-5 |
| EDTA | kwasy etylenodiaminatetraoctowy <i>(ang. ethylenediaminetetraacetic acid)</i> |
| EDXRF | rentgenowska spektrometria fluorescencyjna z dyspersją energii <i>(ang. energy dispersive x-ray fluorescence)</i> |
| ET/GF AAS | spektrometria absorpcji atomowej z atomizacją elektrotermiczną/w kuwecie grafitowej <i>(ang. electrothermal/graphite furnace atomic absorption spectrometry)</i> |
| F AAS | spektrometria absorpcji atomowej z atomizacją w płomieniu <i>(ang. flame atomic absorption spectrometry)</i> |
| FBMN | wielokanałowy mikrorozpylacz pneumatyczny o przepływie burzliwym <i>(ang. flow blurring multinebulizer)</i> |
| FBN | mikrorozpylacz pneumatyczny o przepływie burzliwym <i>(ang. flow blurring nebulizer)</i> |
| FFPN | mikrorozpylacz pneumatyczny ze zogniskowanym przepływem <i>(ang. flow focusing pneumatic nebulizer)</i> |
| FFPN/DS-5 | system wprowadzania złożony z mikrorozpylacza pneumatycznego o przepływie skupionym i poosiowej mgielnej DS-5 <i>(ang. flow focusing pneumatic nebulizer/DS-5)</i> |

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

| | |
|------------|---|
| FFPN/QuDIN | system wprowadzania złożony z mikrorozpylacza pneumatycznego o przepływie skupionym i poosiowej komory mgielnej QuDIN (ang. <i>flow focusing pneumatic nebulizer/ quasi-direct injection</i>) |
| GC | chromatografia gazowa (ang. <i>gas chromatography</i>) |
| GD | wyładowania jarzeniowe (ang. <i>glow discharge</i>) |
| HF-LPME | mikroekstrakcja poprzez membranę do fazy ciekłej (ang. <i>hollow fibre liquid microextraction</i>) |
| HS-SDME | mikroekstrakcja z pływającą kroplą rozpuszczalnika organicznego na powierzchni (ang. <i>headspace single drop microextraction</i>) |
| HPLC | wysokosprawna chromatografia cieczowa (ang. <i>high performance liquid chromatography</i>) |
| HV | wysokie napięcie (ang. <i>high voltage</i>) |
| ICP | plazma sprzężona indukcyjnie (ang. <i>inductively coupled plasma</i>) |
| ICP-MS | spektrometria mas ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ang. <i>inductively coupled plasma-mass spectrometry</i>) |
| ICP OES | optyczna spektrometria emisyjna z plazmą sprzężoną indukcyjnie (ang. <i>inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i>) |
| IS | metoda dodatku wzorca (ang. <i>internal standard</i>) |
| LA | ablacja laserowa |

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

(ang. *laser ablation*)

LA-ICP-MS spektrometria mas sprzężona z plazmą wzbudzaną indukcyjnie z mikropróbkowaniem za pomocą odparowania laserowego

(ang. *laser ablation- inductively coupled plasma-mass spectrometry*)

LA-MIP OES optyczna spektrometria emisyjna z plazmą indukowaną mikrofalowo sprzężona z mikropróbkowaniem za pomocą odparowania laserowego

(ang. *laser ablation- microwave induced plasma optical emission spectrometry*)

LLE ekstrakcja w układzie ciecz-ciecz

(ang. *liquid-liquid extraction*)

LOD granica wykrywalności

(ang. *limit of detection*)

MICAP potrzymana mikrofalami plazma sprzężona indukcyjnie

(ang. *microwave-sustained, inductively coupled, atmospheric-pressure plasma*)

MIP plazma indukowana mikrofalowo

(ang. *microwave induced plasma*)

MIP OES optyczna spektrometria emisyjna z plazmą indukowaną mikrofalowo

(ang. *microwave induced plasma optical emission spectrometry*)

MP-AES atomowa spektrometria emisyjna z plazmą mikrofalową*

(ang. *microwave plasma-atomic emission spectrometry*)

*nie jest to prawidłowy analytycznej, lecz skrót handlowo dostępnego spektrometru z plazmą indukowaną mikrofalowo

MPCM zespolona wnęka mikrofalowa

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

| | |
|--------|---|
| | (ang. <i>microwave plasma cavity/magnetron</i>) |
| MPT | mikrofalowy palnik plazmowy (ang. <i>microwave plasma torch</i>) |
| MS | spektrometria mas (ang. <i>mass spectrometry</i>) |
| MSP | mikroplazma wytworzona w czipie (ang. <i>microstrip plasma</i>) |
| MSIS | wielokanałowy system wprowadzania próbek (ang. <i>multi-mode sample introduction system</i>) |
| MWCNTs | wielościennie nanorurki węglowe (ang. <i>multiwalled carbon nanotubes</i>) |
| Nd:YAG | laser na bazie ciała stałego, składający się z jonów Nd^{3+} , stanowiących domieszkę w granacie glinowo-ityrowym (ang. <i>neodymium-doped yttrium aluminum garnet</i>) |
| NMs | nanomateriały (ang. <i>nanomaterials</i>) |
| OES | optyczna spektrometria emisyjna (ang. <i>optical emission spectrometry</i>) |
| PF | współczynnik wzbogacenia (ang. <i>pre-concentration factor</i>) |
| PFA | kopolimer perfluoroalkoksy (ang. <i>perfluoroalkoxy</i>) |
| PKM2 | poosiowa komora mgielna z dwoma króćcami rozmieszczonymi względem siebie pod kątem 180° |
| PLD | impulsowe osadzanie laserowe (ang. <i>pulse laser deposition</i>) |
| PN | rozpylacz pneumatyczny |

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

| | |
|-------|---|
| | (ang. <i>pneumatic nebulizer</i>) |
| ppb | jedna miliardowa (ang. <i>parts per bilion</i>) |
| ppm | jedna milionowa (ang. <i>parts per milion</i>) |
| ppt | jedna bilionowa (ang. <i>parts per trillion</i>) |
| PTFE | poli(tetrafluoro etylen), Teflon (ang. <i>polytetrafluoroethylene</i>) |
| PVC | poli(chlorku winylu) (ang. <i>polyvinyl chloride</i>) |
| PZC | Wartość pH powyżej punktu zerowego (ang. <i>point of zero charge</i>) |
| QuDIN | poosiowa komora mgielna QuDIN (ang. <i>quasi-direct injection</i>) |
| S/B | stosunek sygnału do tła (ang. <i>signal/background ratio</i>) |
| SA | metoda dodatku wzorca (ang. <i>standard addition</i>) |
| SDA | rozcieńczanie wzorca w trybie ciągłym (ang. <i>standard dilution analysis</i>) |
| SDME | mikroekstrakcja do kropli (ang. <i>single-drop microextraction</i>) |
| SFC | chromatografia z fazą ruchomą w stanie nadkrytycznym (ang. <i>supercritical fluid chromatography</i>) |
| SPE | ekstrakcja do fazy stacjonarnej |

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

| | |
|--------------------|---|
| | (ang. <i>solid-phase extraction</i>) |
| SPME | mikroekstrakcja do fazy stałej (ang. <i>solid-phase microextraction</i>) |
| SWCNTs | jednościenne nanorurki węglowe (ang. <i>single-walled carbon nanotubes</i>) |
| USN | mikrorozpylacz ultradźwiękowy (ang. <i>ultrasonic nebulizer</i>) |
| USN/komora mgielna | system wprowadzania złożony z mikrorozpylacza ultradźwiękowego i poosiowej komory mgielnej (ang. <i>ultrasonic nebulizer/on-axis spray chamber</i>) |
| UV | promieniowanie ultrafioletowe (ang. <i>ultraviolet</i>) |
| VBPN | pneumatyczny rozpylacz v-rowkowy Babingtona (ang. <i>v-groove Babington pneumatic nebulizer</i>) |
| VBPN/komora 1 | system wprowadzania złożony z pneumatycznego rozpylacza v-rowkowego Babingtona i poosiowej komory mgielnej DS-5 (ang. <i>v-groove Babington pneumatic nebulizer/DS-5</i>) |
| VBPN/komora 2 | system wprowadzania złożony z pneumatycznego rozpylacza v-rowkowego Babingtona i poosiowej komory mgielnej QuDIN (ang. <i>v-groove Babington pneumatic nebulizer/QuDIN</i>) |
| μ-CMP | mikroplazma sprzężona pojemnościowo (ang. <i>capacitively coupled microwave microplasma</i>) |

10. SPIS RYSUNKÓW

SPIS RYSUNKÓW

| | |
|---|----|
| Rysunek 1. Struktura i wymiary wielościennej nanorurki węglowej, na podstawie [42]. | 12 |
| Rysunek 2. Mechanizm sorpcji jonu metalu na powierzchni nanorurki węglowej, na podstawie [62]. | 16 |
| Rysunek 3. Wnęka Beenakkera: (A) przekrój, (B) widok z góry, na podstawie [90]. | 22 |
| Rysunek 4. Mikrofalowy palnik plazmowy, na podstawie [88]. | 23 |
| Rysunek 5. Wnęka Hammera, na podstawie [88]. | 24 |
| Rysunek 6. Miniaturowe źródło plazmowe, na podstawie [108]. | 25 |
| Rysunek 7. Wnęka mikrofalowa do wytwarzania plazmy μ -CMP. | 25 |
| Rysunek 8. Rozpylacz koncentryczny Meinharda, na podstawie [124]. | 29 |
| Rysunek 9. Konstrukcja mikrorozpylacza o przepływie burzliwym FBN, na podstawie [132]. | 30 |
| Rysunek 10. Mikrorozpylacz D-DIHEN wraz z dyszą wylotową (z prawej). | 31 |
| Rysunek 11. Mikrorozpylacz ultradźwiękowy. | 32 |
| Rysunek 12. Cyklonowa komora mgielna: (A) widok z góry, (B) widok z boku. | 33 |
| Rysunek 13. Komora mgielna typu Scotta. | 34 |
| Rysunek 14. Komora mgielna z kulą zderzeniową. | 35 |
| Rysunek 15. Trójkanałowy rozpylacz pneumatyczny, na podstawie [141]. | 36 |
| Rysunek 16. Komory mgielne: (A) CMA, (B) MSIS. | 37 |
| Rysunek 17. Wielokanałowy ultradźwiękowy generator par, na podstawie [150]. | 38 |
| Rysunek 18. Schemat budowy systemu do ablacji laserowej. | 39 |
| Rysunek 19. Wykresy kalibracyjne dla metody dodatku wzorca: (A) brak interferencji, (B) próbka z dodatkiem wzorca, (C) krzywa wzorcowa. | 43 |
| Rysunek 20. Schemat procedury SDA, na podstawie [171]. | 44 |
| Rysunek 21. Wykres kalibracyjny dla procedury SDA, na podstawie [171]. | 44 |
| Rysunek 22. Schemat kalibracji metodą SDA przy użyciu dwukanałowego rozpylacza pneumatycznego, na podstawie [171]. | 45 |
| Rysunek 23. Schemat zintegrowanej wnęki rezonansowej, na podstawie [96]. | 49 |
| Rysunek 24. Schemat drogi optycznej spektrometru PLASMAQUANT 100, na podstawie [178]. | 51 |
| Rysunek 25. Wygląd panelu sterującego programu PQ. | 52 |
| Rysunek 26. Wygląd panelu sterującego programu PMQ. | 53 |
| Rysunek 27. Rozpylacz koncentryczny Meinharda. | 54 |
| Rysunek 28. Rozpylacz o przepływie burzliwym. | 55 |
| Rysunek 29. Rozpylacz o kanałach równoległych T2002. | 56 |
| Rysunek 30. Rozpylacz v-rowkowy. | 58 |
| Rysunek 31. Dysza wylotowa rozpylacza v-rowkowego. | 58 |
| Rysunek 32. Mikrorozpylacz o przepływie skupionym. | 59 |
| Rysunek 33. Konstrukcja dyszy wylotowej mikrorozpylacza o przepływie skupionym, na podstawie [132]. | 59 |
| Rysunek 34. Czterokanałowy mikrorozpylacz ultradźwiękowy (USN). | 61 |
| Rysunek 35. Schemat generatora ultradźwiękowego. | 61 |
| Rysunek 36. Poosiowa komora mgielna 1. | 63 |
| Rysunek 37. Poosiowa komora mgielna 2. | 64 |
| Rysunek 38. Poosiowa komora mgielna przystosowana do pracy z mikrorozpylaczem ultradźwiękowym. | 65 |
| Rysunek 39. Schemat ustawienia zaworów podczas: standardowej pracy (A), w trakcie zmiany próbki (B), podczas czyszczenia komory (C). | 67 |
| Rysunek 40. Łącznik technik MIP OES i LA. | 68 |

SPIS RYSUNKÓW

| | |
|---|-----|
| Rysunek 41. Naczynie do mikropróbkiowania..... | 69 |
| Rysunek 42. Procedura wzbogacania oznaczanych pierwiastków na nanomateriałach..... | 75 |
| Rysunek 43. Gotowa próbka zawiesiny..... | 76 |
| Rysunek 44. Gotowa próbka do odparowania laserowego..... | 77 |
| Rysunek 45. Schemat techniki DMSPE–DSIS–MIP OES..... | 80 |
| Rysunek 46. Elementy systemu nieciągłego wprowadzania zawiesiny nanorurek węglowych do MIP przy użyciu układu rozpylacz pneumatyczny/poosiowa komora mgielna..... | 81 |
| Rysunek 47. Schemat techniki DMSPE–USS–MIP OES..... | 84 |
| Rysunek 48. Dozownik ultradźwiękowy..... | 85 |
| Rysunek 49. Układ kapilar w mikrorozpylaczu ultradźwiękowym..... | 86 |
| Rysunek 50. Próbka po odparowaniu laserowym..... | 87 |
| Rysunek 51. Schemat systemu mikropróbkiowania z zastosowaniem odparowania laserowego i detekcją MIP OES..... | 88 |
| Rysunek 52. Wpływ mocy mikrofalowej na intensywność sygnału kadmu i ołowiu dla komory 1..... | 95 |
| Rysunek 53. Wpływ mocy mikrofalowej na intensywność sygnału kadmu i ołowiu dla komory 2..... | 95 |
| Rysunek 54. Wpływ natężenia przepływu argonu na intensywność sygnału kadmu i ołowiu dla komory 1..... | 96 |
| Rysunek 55. Wpływ natężenia przepływu argonu na intensywność sygnału kadmu i ołowiu, dla komory 2..... | 96 |
| Rysunek 56. Wpływ natężenia przepływu helu na intensywność sygnału kadmu i ołowiu, dla komory 2..... | 98 |
| Rysunek 57. Wpływ natężenia przepływu helu na intensywność sygnału kadmu i ołowiu, dla komory 1..... | 98 |
| Rysunek 58. Wpływ objętości wstrzykiwanej zawiesiny na intensywność sygnału kadmu i ołowiu..... | 99 |
| Rysunek 59. Wpływ szybkości wstrzykiwania próbki na intensywność sygnału kadmu i ołowiu dla VBPN..... | 100 |
| Rysunek 60. Wpływ szybkości wprowadzania zawiesiny na intensywność sygnału kadmu i ołowiu dla FFPN..... | 101 |
| Rysunek 61. Wpływ mocy mikrofalowej na intensywność sygnału oznaczanych składników dla techniki DMSPE–USS–MIP OES..... | 106 |
| Rysunek 62. Wpływ natężenia przepływu argonu na intensywność sygnału oznaczanych składników dla techniki DMSPE–USS–MIP OES..... | 107 |
| Rysunek 63. Wpływ natężenia przepływu helu na intensywność sygnałów dla techniki DMSPE–USS–MIP OES..... | 108 |
| Rysunek 64. Wpływ natężenia przepływu roztworów do kalibracji on–line oraz wzorca wewnętrznego na intensywność sygnału oznaczanych składników..... | 110 |
| Rysunek 65. Wpływ objętości próbki na intensywność sygnału oznaczanych składników dla techniki DMSPE–USS–MIP OES..... | 111 |
| Rysunek 66. Wpływ szybkości dozowania próbki na intensywność sygnału oznaczanych składników dla techniki DMSPE–USS–MIP OES..... | 112 |
| Rysunek 67. Krótkotrwałe sygnały analityczne dla ołowiu oraz ciągły sygnał dla itru uzyskane przy użyciu techniki DMSPE–USS–MIP OES..... | 113 |
| Rysunek 68. Wpływ mocy plazmy na intensywność sygnału oznaczanych składników dla techniki LA–MIP OES..... | 116 |

SPIS RYSUNKÓW

| | |
|---|-----|
| Rysunek 69. Wpływ natężenia przepływu gazu plazmowego na intensywność sygnału oznaczanych składników dla techniki LA–MIP OES..... | 117 |
| Rysunek 70. Wpływ natężenia przepływu gazu nośnego na intensywność sygnału oznaczanych składników dla techniki LA–MIP OES..... | 118 |
| Rysunek 71. Wpływ natężenia przepływu gazu pomocniczego na intensywność sygnału oznaczanych składników dla techniki LA–MIP OES..... | 119 |
| Rysunek 72. Wpływ energii wyjściowej lasera na intensywność sygnału oznaczanych składników..... | 119 |
| Rysunek 73. Wpływ średnicy wiązki lasera na intensywność sygnału oznaczanych składników..... | 120 |
| Rysunek 74. Wpływ pH na intensywność sygnału kadmu i ołowiu dla komory 1. | 122 |
| Rysunek 75. Wpływ pH na intensywność sygnału kadmu i ołowiu dla komory 2. | 123 |
| Rysunek 76. Wpływ pH próbki na intensywność sygnału oznaczanych składników dla techniki DMSPE–USS–MIP OES. | 123 |
| Rysunek 77. Wpływ pH próbki na intensywność sygnału oznaczanych składników dla techniki LA–MIP OES..... | 123 |
| Rysunek 78. Wpływ objętości próbki użytej do wzbogacania na intensywność sygnału kadmu i ołowiu dla komory 1. | 124 |
| Rysunek 79. Wpływ objętości próbki użytej do wzbogacania na intensywność sygnału kadmu i ołowiu dla komory 2. | 125 |
| Rysunek 80. Wpływ objętości próbki na intensywność sygnału oznaczanych składników dla techniki DMSPE–USS–MIP OES. | 125 |
| Rysunek 81. Wpływ objętości próbki na intensywność sygnału oznaczanych składników dla techniki LA–MIP OES..... | 126 |
| Rysunek 82. Wpływ masy sorbentu na intensywność sygnału kadmu i ołowiu dla komory 1. | 126 |
| Rysunek 83. Wpływ masy sorbentu na intensywność sygnału kadmu i ołowiu dla komory 2. | 127 |
| Rysunek 84. Wpływ masy sorbentu na intensywność sygnału oznaczanych składników dla techniki DMSPE–USS–MIP OES. | 127 |
| Rysunek 85. Wpływ masy sorbentu na intensywność sygnału oznaczanych składników dla techniki LA–MIP OES..... | 127 |
| Rysunek 86. Gotowa próbka do odparowania laserowego po użyciu: (A) 100 µg, (B) 300 µg nanorurek węglowych..... | 128 |
| Rysunek 87. Wpływ czasu ekstrakcji na intensywność sygnału kadmu i ołowiu dla komory 1..... | 129 |
| Rysunek 88. Wpływ czasu ekstrakcji na intensywność sygnału kadmu i ołowiu dla komory 2..... | 129 |
| Rysunek 89. Wpływ czasu prowadzenia ekstrakcji dyspersyjnej na intensywność sygnału oznaczanych składników dla techniki DMSPE–USS–MIP OES. | 130 |
| Rysunek 90. Wpływ czasu trwania ekstrakcji na intensywność sygnału oznaczanych składników dla techniki LA–MIP OES. | 130 |
| Rysunek 91. Wpływ czasu wymywania na intensywność sygnałów kadmu i ołowiu dla komory 1..... | 133 |
| Rysunek 92. Wpływ czasu wymywania na intensywność sygnałów kadmu i ołowiu dla komory 2..... | 134 |
| Rysunek 93. Wpływ czasu wymywania na intensywność sygnału oznaczanych składników dla techniki DMSPE–USS–MIP OES..... | 134 |

SPIS RYSUNKÓW

| | |
|--|-----|
| Rysunek 94. Wpływ czasu czyszczenia komory ablacyjnej na intensywność sygnału oznaczanych składników. | 135 |
|--|-----|

11. SPIS TABEL

SPIS TABEL

| | |
|--|-----|
| Tabela 1. Właściwości fizyczne nanorurek węglowych, na podstawie [39–42] | 13 |
| Tabela 2. Zastosowanie wielościennych utlenionych nanorurek węglowych w analitycznej spektrometrii atomowej | 16 |
| Tabela 3. Granice wykrywalności dla pierwiastków, przy zastosowaniu wybranych technik analitycznej spektrometrii atomowej | 26 |
| Tabela 4. Parametry optyczne spektrometru PLASMAQUANT 100 | 50 |
| Tabela 5. Parametry rozpylacza Meinharda, na podstawie [179] | 55 |
| Tabela 6. Parametry rozpylacza o przepływie burzliwym, na podstawie [180] | 56 |
| Tabela 7. Parametry rozpylacza o kanałach równoległych T2002 | 57 |
| Tabela 8. Parametry rozpylacza v-rowkowego | 58 |
| Tabela 9. Parametry mikrorozpylacza o przepływie skupionym | 60 |
| Tabela 10. Parametry generatora ultradźwiękowego | 62 |
| Tabela 11. Parametry jednostki do odparowania laserowego | 68 |
| Tabela 12. Dostępne długości fal oznaczanych metali | 91 |
| Tabela 13. Optymalne parametry pracy układu wstrzykiwania zawiesiny z zastosowaniem rozpylacza VBPN | 103 |
| Tabela 14. Optymalne parametry pracy układu wprowadzania zawiesiny w trybie ciągłym z zastosowaniem rozpylacza FFPN | 104 |
| Tabela 15. Optymalne warunki pracy dla techniki DMSPE–USS–MIP OES | 114 |
| Tabela 16. Optymalne warunki pracy dla techniki LA–MIP OES | 121 |
| Tabela 17. Optymalne warunki procesu wzbogacania dla komory 1 | 131 |
| Tabela 18. Optymalne warunki procesu wzbogacania dla komory 2 | 131 |
| Tabela 19. Optymalne warunki procesu wzbogacania dla techniki DMSPE–USS–MIP OES | 132 |
| Tabela 20. Optymalne warunki przygotowania próbki dla techniki LA–MIP OES | 132 |
| Tabela 21. Wpływ jonów towarzyszących na odzysk Cd i Pb dla VBPN | 136 |
| Tabela 22. Wpływ jonów towarzyszących na odzysk Cd i Pb dla FFPN | 136 |
| Tabela 23. Wpływ jonów towarzyszących na odzysk Cd, Co, Cr, Pb i Zn z dla techniki DMSPE–USS–MIP OES | 136 |
| Tabela 24. Wpływ jonów towarzyszących na odzysk Cd, Co, Cr, Pb i Zn dla techniki LA–MIP OES | 137 |
| Tabela 25. Parametry analityczne techniki wprowadzania zawiesin nanorurek węglowych z zastosowaniem układu rozpylacz pneumatyczny/poosiowa komora mgielna | 139 |
| Tabela 26. Parametry analityczne techniki wprowadzania zawiesin nanorurek węglowych z zastosowaniem techniki DMSPE–USS–MIP OES | 140 |
| Tabela 27. Parametry analityczne techniki LA–MIP OES | 140 |
| Tabela 28. Oznaczanie kadmu i ołowiu w certyfikowanych materiałach odniesienia, z zastosowaniem techniki DMSPE–DSIS–MIP OES. Wyniki wyrażone jako średnie wartości stężeń (w $\mu\text{g L}^{-1}$) | 142 |
| Tabela 29. Oznaczanie wybranych metali w certyfikowanych materiałach odniesienia, z zastosowaniem techniki DMSPE–USS–MIP OES. Wyniki wyrażone jako średnie wartości stężeń (w $\mu\text{g L}^{-1}$) | 143 |
| Tabela 30. Oznaczanie wybranych metali w certyfikowanych materiałach odniesienia, z zastosowaniem techniki LA–MIP OES. Wyniki wyrażone jako średnie wartości stężeń (w $\mu\text{g L}^{-1}$) | 143 |
| Tabela 31. Zawartość kadmu i ołowiu w trzech rzeczywistych próbkach wody oznaczona techniką DMSPE–DSIS–MIP OES. Wyniki wyrażone jako średnie wartości stężeń (w $\mu\text{g L}^{-1}$) | 144 |

SPIS TABEL

| | |
|---|-----|
| Tabela 32. Zawartość wybranych metali w trzech rzeczywistych próbkach wody oznaczona techniką DMSPE–USS–MIP OES. Wyniki wyrażone jako średnie wartości stężeń (w $\mu\text{g L}^{-1}$) | 144 |
| Tabela 33. Zawartość wybranych metali w trzech rzeczywistych próbkach wody oznaczona techniką LA–MIP OES. Wyniki wyrażone jako średnie wartości stężeń (w $\mu\text{g L}^{-1}$) | 144 |

12. DOROBEK NAUKOWY

Artykuły naukowe:

- 1) M. Janeda, M. Krawczyk-Coda, M. Ślachciński, *Discrete micro-volume suspension injection to microwave induced plasma for simultaneous determination of cadmium and lead pre-concentrated on multiwalled carbon nanotubes in optical emission spectrometry*, Spectrochim. Acta B 201 (2023) 106614,
- 2) M. Janeda, M. Ślachciński, *Teeth and bones micro-slurries introduction to MIP OES for elements simultaneous quantification*, Anal. Biochem. 670 (2023) 115129,
- 3) M. Janeda, M. Ślachciński, *Wielokanałowe chemiczne i fotochemiczne generatory par w optycznej spektrometrii emisyjnej i spektrometrii mas*, Analityka: nauka i praktyka 4 (2020) s. 30-33,
- 4) M. Ślachciński, M. Janeda, H. Matusiewicz, *Determination of Cd, Pb and Zn in solid plastic polymer samples by laser ablation microwave induced plasma optical emission spectrometry (LA-MIP OES)*, Ecol. Chem. Eng. S 30 (2023) s. 405-416,
- 5) M. Janeda, P. Pawłowski, M. Ślachciński, *A Novel Biological, Environmental, and Food Micro-Amount Slurry Samples Injection Technique for Simultaneous Quantification of Metals Using a Microwave Induced Plasma Optical Emission Spectrometry*, J. Anal. Chem. 78 (2023) s. 1741-1751.
- 6) A. Parus, T. Ciesielski, M. Woźniak-Karczewska, Ł. Ławniczak, M. Janeda, M. Ślachciński, D. Radzikowska-Kujawska, M. Owsianiak, R. Marcik, A.P. Loibner, H.J. Heipieper, Ł. Chrzanowski, *Critical evaluation of the performance of rhamnolipids as surfactants for (phyto)extraction of Cd, Cu, Fe, Pb and Zn from copper smelter-affected soil*, J. Sci. Tot. Env. 912 (2024) 168382.

Artykuły w recenzowanych materiałach konferencyjnych:

- 1) M. Janeda, M. Ślachciński, *Zastosowanie technik analitycznej spektrometrii atomowej w analizie pierwiastkowej próbek [w:] Rozwiązania technologiczne XXI wieku – skutki i perspektywy rozwoju. Tom 2 / red. Iwona*

Domina, Alicja Danielewska - Lublin, Polska, Wydawnictwo Naukowe TYGIEL, 2022 - s. 131-144

Wystąpienia ustne:

- 1) *Zastosowanie technik optycznej spektrometrii emisyjnej do oznaczania pierwiastków w próbkach środowiskowych, biologicznych i farmaceutycznych*, M. Janeda, M. Ślacheński, „II Ogólnopolska Konferencja Naukowa: Nauki przyrodnicze na rzecz człowieka i środowiska”, Lublin, 27.10.2020 r.,
- 2) *Wprowadzanie mikropróbek w analitycznej spektrometrii atomowej*, M. Janeda, M. Ślacheński, „III Ogólnopolska Konferencja Naukowa: Nauki przyrodnicze na rzecz człowieka i środowiska”, Lublin, 12.02.2021 r.,
- 3) *Zastosowanie technik analitycznej spektrometrii atomowej w ocenie stanu jakości środowiska*, M. Janeda, M. Ślacheński, „V Ogólnopolska Konferencja Naukowa: Nauki przyrodnicze na rzecz człowieka i środowiska”, Lublin, 29.04.2022 r.,

Postery:

- 1) *Zastosowanie rozpylaczy i mikrorozpylaczy pneumatycznych do wprowadzania nanomateriałów węglowych do plazmy indukowanej mikrofalowo*, M. Janeda, M. Ślacheński, „Analiza Specjacyjna – możliwości i kierunki rozwoju”, Poznań, 5–6 marca 2020 r.