

Źródła błędów i ich eliminacja w technice ICP.

Irena Jaroń

*Centralne Laboratorium Chemiczne
Państwowy Instytut Geologiczny, Rakowiecka 4, 05-975 Warszawa*

Atomowa spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej, umożliwia oznaczanie wielu pierwiastków w szerokim zakresie stężeń, z dużą szybkością, dokładnością i precyzją. Początkowo technikę ICP uważano za wolną od zakłóceń. Kolejne doświadczenia związane z analizą próbek o skomplikowanych matrycach pokazały, że i ta technika nie jest od nich wolna. Podstawę uzyskania wiarygodnych wyników stanowi znajomość potencjalnych błędów i ich eliminacja, a przynajmniej minimalizacja.

Należy pamiętać, że analiza instrumentalna jest tylko jednym z etapów długiej drogi próbki od momentu pobrania do uzyskania wyników. Pobieranie próbki, przechowywanie, przygotowanie mechaniczne i chemiczne stanowią źródła wielu błędów i znacząco wpływają na jakość uzyskiwanych rezultatów. Sposób pobrania próbki powinien być dostosowany do jej rodzaju i zapewniać jej reprezentatywność. Mechaniczne ujednorodnienie próbki nie może powodować jej zanieczyszczenia, zwłaszcza oznaczanymi składnikami. Sposób roztwarzania (mineralizacji) powinien być ilościowy, stosunkowo szybki, ograniczający do minimum możliwości zanieczyszczenia próbki i strat analizowanych składników.

Do plazmy, próbki mogą być wprowadzane jako ciecz, gaz, lub ciało stałe. Ta praca ogranicza się do sposobu ciągle jeszcze najszerzej stosowanego i pewnego, to znaczy podawania próbki w formie roztworu.

Stopień trudności oznaczania metodą ICP zależy od rodzaju analizowanych próbek, ich złożoności oraz od możliwości dostępnego spektrometru i urządzeń pomocniczych. Wykonanie analizy próbek o nietypowym, często nieznanym składzie, wymaga głębszej wiedzy, doświadczenia i czasu koniecznego do przygotowania właściwej metody analitycznej.

Aby uniknąć potencjalnych błędów, już na etapie opracowywania metody analitycznej należy :

- określić oznaczane pierwiastki
- wybrać selektywne długości linii analitycznych
- określić stężenia standardów kalibracyjnych
- określić wpływy matrycowe.

Wybrana linia analityczna powinna mieć odpowiednią czułość i być wolna od zakłóceń (interferentów). Intensywność linii analitycznej w ICP-AS jest funkcją szeregu czynników.

Najbardziej znaczące wpływy mają :

- zmiany mocy wprowadzonej do plazmy,
- wysokość obserwacji,
- szybkość przepływu gazu nośnego (nebulizującego).

Ich wpływ jest różny dla różnych linii spektralnych, które charakteryzują się różnymi potencjałami wzbudzenia. Wybór właściwych wielkości tych trzech czynników, musi być kompromisem dla poszczególnych linii, a co za tym idzie, dla oznaczanych pierwiastków. Najczęściej wybieramy linie jonowe, zwykle najbardziej czułe. Bardzo przydatne jest w tym przypadku zastosowanie testu wizualnego. Polega on na wprowadzeniu do plazmy roztworu itru o stężeniu około 1 mg/ml. W zależności od obszaru plazmy, a więc od panującej w niej temperatury, pojawia się emisja linii atomowych itru (kolor czerwony - niższa strefa nad cewką indukcyjną) i jonowych (kolor niebieski - wyższa strefa). Optymalne warunki emisji

występują, gdy strefa czerwona nie wykracza powyżej dwóch milimetrów ponad górny zwój cewki indukcyjnej.

Roztwory próbek, ślepej próby oraz standardów kalibracyjnych powinna charakteryzować :

- stabilność
- brak osadów
- podobne zakwaszenie
- podobna gęstość i lepkość
- podobny sumaryczny skład matrycy.

Zawartość analitu powinna leżeć w zakresie stężeń oznaczanych przy pomocy przygotowanej kalibracji. Jeśli jest inaczej próbkę należy rozcieńczyć bądź zatężyć.

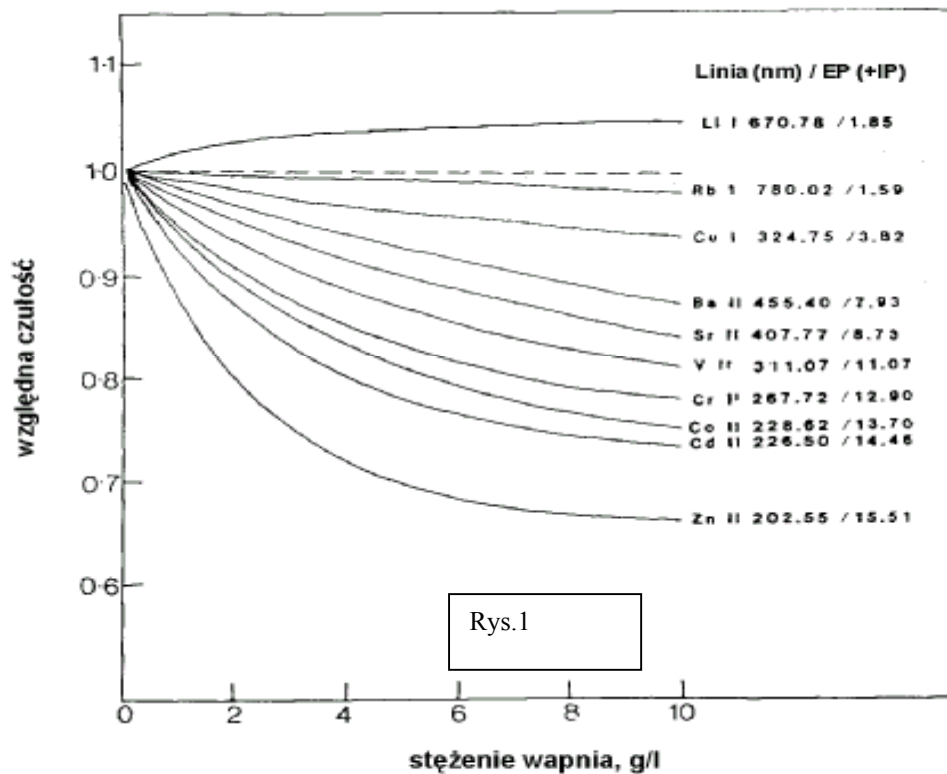
W praktyce analitycznej powyższe warunki są rzadko spełnione. Skład próbek i wzorców może różnić się i to bardzo. Dodatkowym problemem są interferencje spektralne oraz wpływy składników matrycy. Nie uwzględnienie tych efektów może prowadzić do pojawienia się znaczących błędów. Oprócz efektów matrycowych związanych z właściwościami fizycznymi roztworów (gęstość, lepkość, napięcie powierzchniowe) bardzo dużą rolę odgrywają zjawiska związane ze zmianą warunków wzbudzenia w plazmie. W praktyce te wpływy powinny być eliminowane jako całość, gdyż trudno jest je oddzielić.

Względna czułość analitu maleje wraz ze wzrastającym stężeniem użytego kwasu i jednocześnie maleje według następującego porządku $H_3PO_4 < H_2SO_4 < HClO_4 < HNO_3 < HCl$.

Jedną z metod korekcji jest wykonanie roztworów wzorcowych o możliwie zbliżonym składzie jakościowym i ilościowym do roztworów analizowanych próbek. Ten sposób jest dość trudny do praktycznego stosowania i może być stosowany do próbek o stałej matrycy. Wpływy matrycy można wyeliminować poprzez jej oddzielenie od analitu.

Kolejnym sposobem eliminacji interferencji jest metoda dodatku wzorca. W ICP jest rzadko używana ze względu na pracochłonność i czasochłonność.

Bardzo istotnym źródłem błędów jest pominięcie wpływów pierwiastków ulegających łatwo jonizacji np. Na, K oraz wpływów pochodzących od żelaza, wapnia i magnezu jeśli występują w próbce w znacznych ilościach. Ich wpływ rośnie wraz ze wzrostem potencjału wzbudzenia poszczególnych linii analitu. (rys. 1)



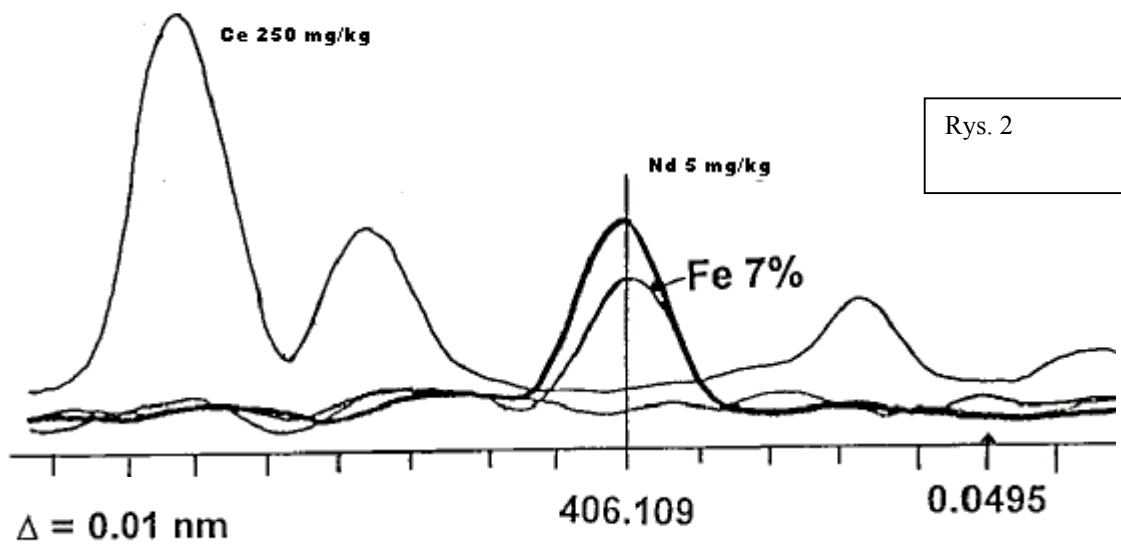
Rys.1

Duży nadmiar wapnia wprowadzony do plazmy obniża jej temperaturę i zaburza równowagę termodynamiczną. Daje to w efekcie znaczne obniżenie intensywności sygnału analitu (nawet do 40%). Ten efekt można wyeliminować poprzez zastosowanie doświadczalnie wyznaczonych współczynników.

Innym sposobem eliminacji wpływów składników matrycy jest zastosowanie metody wzorca wewnętrznego. Pierwiastek stosowany jako wzorec wewnętrzny (np. Sc, Yb, Be) jest wprowadzany do próbek, ślepej próby i wzorców w tej samej ilości. Ulega tym samym wpływom, co analit i dzięki temu skutecznie eliminuje niepożądane oddziaływania. Jego naturalne stężenie występujące w próbce musi być pomijalne. Pierwiastek wybrany jako standard wewnętrzny nie powinien być zbyt toksyczny, nie może tworzyć nierozpuszczalnych związków w roztworach analitu, jego sygnał powinien zmieniać się w taki sam sposób jak sygnał analitu.

Interferencje spektralne w ICP związane są z obecnością stałego lub zmiennego tła, nakładaniem się linii spektralnych oraz pojawianiem się tła o złożonej strukturze. W celu ich eliminacji należy zastosować korekcje matematyczne.

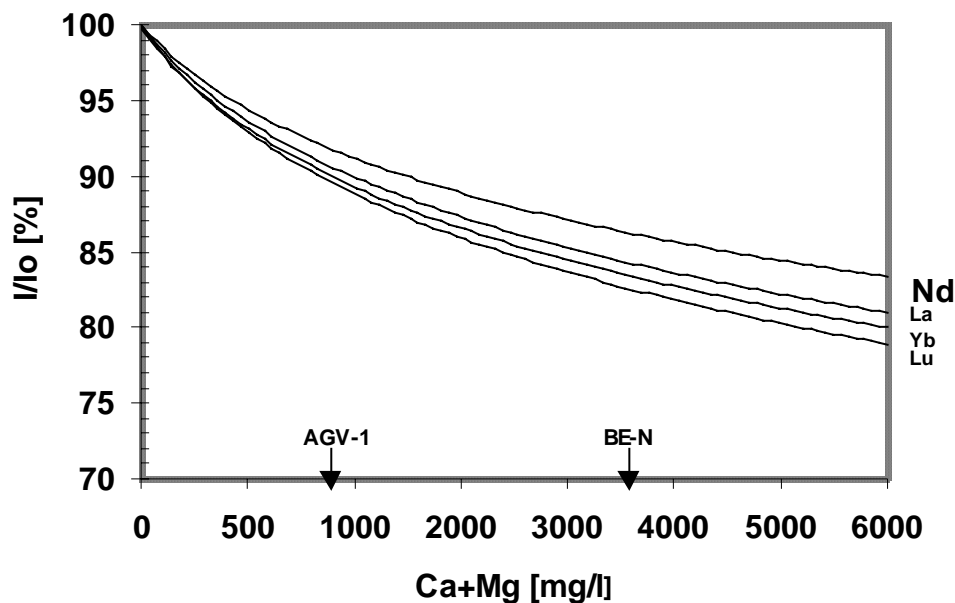
Oznaczanie neodymu w próbkach geologicznych, andezycie AGV-1 i bazalcie BE-N pokazuje, że zastosowanie międzypierwiastkowych korekcji spektralnych i eliminacja wpływów wapnia i magnezu prowadzi do uzyskania zadowalających wyników. Na rysunku 2 przedstawiono widmo neodymu i głównego interferenta spektralnego - żelaza.



Poniżej pokazano skład główny andezytu i bazaltu (w %).

	AGV-1 Andezyt	BE-N Bazalt
SiO₂	58.84	38.20
Al₂O₃	17.15	10.07
Fe₂O₃	6.77	12.84
MnO	0.09	0.20
MgO	1.53	13.15
CaO	4.94	13.87
TiO₂	1.05	2.61

Z poniższego rysunku wynika, że sumaryczna zawartość wapnia i magnezu występującego w andezytcie obniża wielkość sygnału neodymu o około 8 %, zaś w bazalcie o około 12 %.



Zastosowanie korekcji matematycznej według algorytmu

$$A_{SKOR} = (A - X_{SP}) * X_{ROT}$$

A - sygnał od próbki (zmierzony)

A_{SKOR} - sygnał skorygowany

X_{SP} - sygnał od interferenta spektralnego (mierzony na linii analitu)

X_{ROT} -doświadczalnie wyznaczony współczynnik korygujący wpływy Ca i Mg,

prowadzi do uzyskania następujących wyników :

Pierwiastek	AGV - 1		BE - N	
	Otrzymano mg/kg (RSD %)	Atest mg/kg	Otrzymano mg/kg (RSD %)	Atest mg/kg
Nd	31 (2,8)	33	68 (5)	67 ± 1,5

Potencjalnymi źródłami błędów są również źle funkcjonujące układy systemu pomiarowego. Przed przystąpieniem do pomiarów konieczne jest sprawdzanie prawidłowego działania całego aparatu oraz warunków i parametrów pomiarowych szczególnie :

- stabilizacji termicznej systemu
- szczelności i czystości poszczególnych elementów, mających kontakt z roztworami,
- optymalizacji nebulizera,
- w zakresie UV - zapewnienie odpowiedniej próżni w komorze spektrometru lub przepłukiwanie komory azotem
- równomierne odprowadzanie odcieku
- poprawności ustawienia długości fali.

Do oceny tendencji zmian czułości spektrometru przydatna jest systematyczna obserwacja intensywności emisji sygnału, dla takiego samego stężenia wybranego pierwiastka.

Do kontroli prawidłowości oznaczeń metodą ICP stosuje się jednoczesne oznaczanie z próbką badaną próbki kontrolnej, o dokładnie znanym składzie. Stosowane w tym celu materiały odniesienia powinny mieć skład możliwie zbliżony do analizowanych próbek. Można również stosować tzw. syntetyczne próbki kontrolne, przygotowane przez siebie.

Należy podkreślić, że pomimo bardzo dużej ilości potencjalnych błędów, które mogą być popełnione podczas analizy próbek metodą ICP, zachowując należytą staranność na każdym etapie pracy, poczynając od pobrania aż do samego pomiaru, otrzymujemy wyniki bardzo zbliżone do rzeczywistych.

Metoda ICP jest techniką elastyczną i uniwersalną i daje duże możliwości dostosowania się do wymagań użytkownika.