

## STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

### Zastosowania chemicznego generowania lotnych form analitów i programowalnej komory mgielnej w technikach emisyjnej spektrometrii atomowej

Ze względu na niską wydajność nebulizacji pneumatycznej (PN), dla części pierwiastków wykorzystuje się inne techniki, takie jak chemiczne (CVG) czy fotochemiczne generowanie par (PCVG). Dodatkowo stosując tzw. łączone techniki wprowadzania próbki (np. PN-CVG), możliwe jest jednoczesne oznaczanie lotnych oraz nielotnych analitów z podobną czułością jak w osobnych procedurach pomiarowych.

Niniejsza praca doktorska, zaprezentowana w formie spójnego tematycznie cyklu publikacji, dotyczy badań podstawowych i aplikacyjnych na temat zastosowania programowalnej, termostatowanej komory mgielnej (PTSC) w łączonych technikach podawania próbki do plazmy, w celu zapoczątkowania nowej linii tanich i wygodnych metodyk analitycznych w technikach spektrometrii optycznej (OES).

W pierwszym artykule opisano wpływ temperatury komory mgielnej na wartość granicy wykrywalności (LOD) dla kilku pierwiastków wprowadzanych do układu CVG-PN-PTSC-OES. W badaniach wykorzystano cztery oddzielne układy OES. Przy stosowaniu plazmy indukcyjnie sprzężonej (ICP) o dużej jak i o średniej mocy, wraz ze wzrostem temperatury PTSC obserwowano wzrost czułości (tj. spadek LOD o 50-300%) dla wszystkich badanych pierwiastków z wyjątkiem rtęci. Z kolei, zarówno dla helowej jak i argonowej plazmy indukowanej mikrofalami (MIP) obserwowano szybki spadek czułości wraz ze wzrostem temperatury komory (maksymalnie 4-krotny), aż do wygaszenia plazmy przy temperaturze 60 °C. Stosowana moc plazmy miała decydujące znaczenie przy wyborze optymalnej temperatury PTSC.

W drugiej publikacji dokonano oceny wpływu temperatury komory mgielnej na zmianę parametrów fizykochemicznych plazmy oraz scharakteryzowano mechanizm transportu próbki w układzie PCVG-PN-PTSC. Testowano źródła ICP oraz MIP pracujące w argonie i w ustalonej wartości mocy dostarczanej do plazmy. Badania wykazały aż 4-krotny wzrost efektywności konwersji roztworu próbki w parę wodną, ale niespodziewanie praktycznie niezmienny stopień konwersji w wodny aerozol przy zwiększaniu temperatury komory. Następnie, wpływ temperatury PTSC na parametry plazmy mierzono wykorzystując optyczne techniki diagnostyczne. Dla ICP obserwowano konsekwentny wzrost parametrów plazmy wraz z temperaturą komory (w przedziale 3-22%), co wskazuje na postępującą poprawę warunków wzbudzenia w plazmie. Natomiast obserwowane dla MIP spadek gęstości elektronowej (o 15%) oraz przejście części dostępnej energii przez cząsteczki azotu świadczą o degradacji MIP o małej mocy.

Stwierdzono, że w przypadku ICP-OES, dla pierwiastków nietworzących lotnych form chemicznych, wzrost emisji wraz ze zwiększaniem temperatury komory był skutkiem polepszenia warunków wzbudzenia w wyniku podawania większej ilości pary wodnej

i podgrzewania strumienia gazu nośnego przez PTSC, a nie jak wcześniej przypuszczano, w wyniku zwiększonego transportu analitu.

Druga część pracy dotyczy badań o charakterze aplikacyjnym. Kolejna publikacja przedstawia dwie nowe metody analityczne do oznaczania jodu z wykorzystaniem PTSC i ICP-OES. Pierwsza z nich wykorzystuje chemiczne utlenianie jodu, druga fotochemiczną reakcję alkirowania. Obserwowano wyraźne zależności czułości obu metod od temperatury PTSC, co najprawdopodobniej wynika ze wzrostu efektywności uwalniania lotnych form jodu. Lepsze parametry analityczne oraz zgodność wyników z wartościami certyfikowanymi zanotowano dla metody chemicznej, gdzie granica wykrywalności dla jodu wyniosła  $11 \mu\text{g L}^{-1}$  (wobec  $17 \mu\text{g L}^{-1}$  dla procedury fotochemicznej). Są to wartości odpowiednio 25 i 16 razy mniejsze niż te, uzyskane dla PN-ICP-OES. Metoda chemiczna może być stosowana w rutynowej analizie wód mineralnych oraz morskich.

W ostatniej publikacji przedstawiono nową metodę analityczną do jednoczesnego, czułego oznaczenia Hg oraz Mn, Fe i Cu przy użyciu ICP-OES. Metoda ta jest połączeniem PCVG i PN w celu oznaczania także nielotnych pierwiastków. Zależności obserwowane podczas optymalizacji temperatury PTSC były zgodne z wnioskami przedstawionymi w publikacjach na temat badań podstawowych.

Uzyskana wartość LOD dla rtęci ( $0,090 \mu\text{g L}^{-1}$ ) stanowi wartość ponad 250 razy mniejszą od tej, którą uzyskuje się dla PN. W metodzie otrzymano podobną czułość jak przy stosowaniu analogicznych technik wprowadzania próbki z użyciem separatora gaz-ciecz ( $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ ), przy pomocy których można oznaczać tylko lotne pierwiastki. W przypadku Cu, Mn, Fe granice wykrywalności były na podobnym poziomie jak przy stosowaniu samej PN. Wyniki pomiarów dla materiałów certyfikowanych potwierdzają, że proponowana metoda może być z powodzeniem stosowana do analiz próbek wód przemysłowych czy ekstraktów glebowych.

Podsumowując, prezentowane w niniejszej pracy strategie stanowią atrakcyjne rozwiązanie dla wszelkich laboratoriów zajmujących się śladową analizą środowiskową oraz będą pomocne w dalszym rozwoju podobnych technik wprowadzania próbek do plazmy.

**Słowa kluczowe:** spektrometria emisyjna, komora mgielna, generowanie par, fotochemia, diagnostyka plazmy, nebulizacja, wprowadzanie próbki

J. Liwa