

PLAZMA NISKOTEMPERATUROWA W SPEKTROANALIZIE – KONSTRUKCJE I ZASTOSOWANIA

dr hab. inż. Krzysztof Jankowski, prof. PW

Katedra Chemii Analitycznej, Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej

Optyczna spektrometria emisyjna z wykorzystaniem plazm niskotemperaturowych chociaż obecna w laboratoriach analitycznych, nadal nie osiągnęła stanu powszechnej akceptacji i dostępności pomimo swoich niezaprzeczalnych zalet. W latach 1989-1991 uczestniczyłem w opracowaniu konstrukcji i komercjalizacji pierwszego polskiego spektrometru emisyjnego wykorzystującego jako źródło wzbudzenia plazmę otrzymywaną w polu mikrofalowym (MIP), co było *de facto* pierwszym tego typu przedsięwzięciem w skali światowej doprowadzonym do etapu aparatu dostępnego handlowo. Efektem dalszych prac było skonstruowanie kompletnego źródła plazmy z oryginalnym układem chłodzenia palnika plazmowego za pomocą pary wodnej. Z kolei we wnęce typu TEM uzyskano plazmę helową o kształcie toroidalnym, co jest znaczącym osiągnięciem z uwagi na niskie zużycie mocy (poniżej 300W) i zużycie helu (poniżej 3Lmin⁻¹). Oznacza to akceptowalne koszty analizy spektrometrycznej, co daje możliwość szerokiego wprowadzenia plazmy helowej do pomiarów analitycznych w zakresie spektrometrii optycznej. W innych konstrukcjach wykorzystano koncepcję wirującego pola elektromagnetycznego, uzyskując wyładowania o nowych, bardzo interesujących parametrach fizykochemicznych i użytkowych tj. duża gęstość elektronów, bardzo wysoka odporność plazmy na obciążenie próbką oraz planarna geometria wyładowania. Wspomniane źródła posiadają wiele cech atrakcyjnych z punktu widzenia ich zastosowania do spektrometrii mas, a także w miniaturowych systemach analitycznych. Wynaleziona konstrukcja stała się przyczynkiem do opracowania nowoczesnej klasyfikacji źródeł plazmy generowanej za pomocą mikrofal. Dalsze badania pokazały że plazmy powstające w wirującym polu można otrzymać dla innych zakresów częstotliwości pola, oraz sterować „cyfrowo” ich parametrami. Ta technologia pozwala na bardzo elastyczne modelowanie źródeł plazmowych począwszy od ich rozmiarów i geometrii a skończywszy na parametrach fizykochemicznych uzyskiwanej plazmy w zależności od przewidywanej aplikacji. Jednym z obiecujących zastosowań jest zbudowanie źródła jonizacji dla spektrometrii mas o płynnie regulowanej zdolności do fragmentacji związków organicznych od bardzo łagodnej fragmentacji aż do uzyskania jonów poszczególnych pierwiastków. Zostały także przeprowadzone próby zastosowania plazmy helowej jako źródła jonów w atomowej spektrometrii mas, w szczególności tych opartych o rejestrację czasu przelotu (TOF-MS).

W efekcie badań podstawowych nad emisją 35 pierwiastków wzbudzanych w MIP zidentyfikowano kilka zjawisk zachodzących w tej plazmie związanych z mechanizmem wzbudzenia pierwiastków oraz transportem masy i energii pomiędzy poszczególnymi obszarami plazmy. Badania w zakresie diagnostyki plazmy są wykorzystywane do charakteryzacji opracowanych konstrukcji (temperatury plazmy i gęstości elektronów, wskaźniki odporności plazmy). Zaproponowano wykorzystanie pomiaru gęstości elektronów w plazmie do oceny jej odporności na wprowadzanie próbki w postaci aerozolu.

W latach 1990-2000 opracowano nowe konstrukcje pneumatycznych i ultradźwiękowych urządzeń do rozpylania próbek ciekłych, dostosowanych do współpracy z MIP. Pewne ograniczenia technologiczne stanęły na przeszkodzie do uzyskania takich parametrów rozpylaczy, które uzasadniałyby ich komercjalizację. Po kilku latach wprowadzono wiele znaczących innowacji w opracowanych konstrukcjach i poszerzono obszar ich zastosowań o inne techniki spektroskopowe i różne rodzaje gazu rozpylającego oraz zastosowano jako swoiste mini reaktory przepływowe do generowania lotnych związków w fazie aerozolu.

Nowym kierunkiem badań było opracowanie techniki pneumatycznego rozpylenia materiału w postaci proszku. Konstrukcja i zasada działania urządzenia opiera się na zasadzie złoża fluidalnego. Opracowaną technikę zastosowano z powodzeniem do analizy różnych materiałów pochodzenia naturalnego i przemysłowego (materiał roślinny, gleby, rudy, fluoryty, fosfogips, tlenki metali, produkty spożywcze, produkty farmaceutyczne). Dalszym krokiem było połączenie opracowanej techniki ze wstępnym wydzieleniem i zagęszczaniem oznaczanych składników za pomocą ekstrakcji do fazy stałej, co rozszerzyło znacznie zakres potencjalnych zastosowań i doprowadziło do osiągnięcia atrakcyjnie niskich granic wykrywalności dla oznaczanych pierwiastków. Najnowsze prace w tym zakresie dotyczą zastosowań biosorbentów. Opracowana technika bezpośredniego oznaczania fluoru w próbkach stałych po wzbudzeniu w plazmie helowej oferuje dobrą selektywność i stosunkowo niską granicę wykrywalności około 3-6 $\mu\text{g g}^{-1}$. Połączenie tej techniki z zagęszczaniem pierwiastka poprzez ekstrakcję do fazy stałej rozszerzyło zakres stosowności metody do możliwości oznaczania jonów fluorkowych w próbkach wody przy bardzo niskim ich stężeniu około 10 ng mL⁻¹. Perspektywiczne jest zastosowanie tej techniki w analizatorze nanoproszków umożliwiającym jednoczesne określenie składu chemicznego, rozmiarów cząstek i ich struktury.