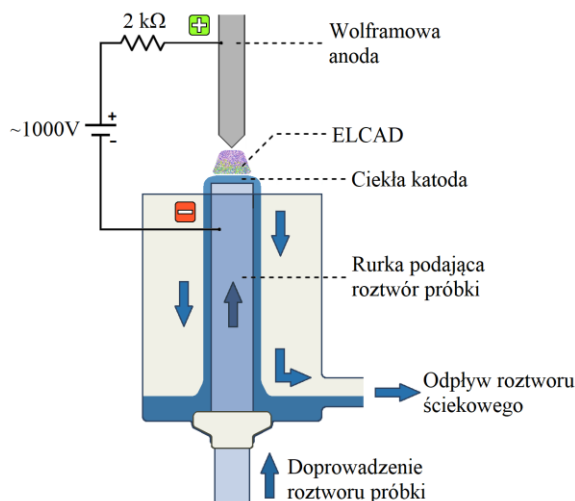


Oznaczanie Ca, K, Mg i Na w wodach z wykorzystaniem metody OES ze wzbudzeniem w mikroplazmie.

Wstęp teoretyczny

Obecnie najczęściej stosowanym źródłem wzbudzenia w optycznej spektrometrii emisyjnej (ang. *optical emission spectrometry*, OES) jest plazma indukcyjnie sprzężona (ang. *inductively coupled plasma*, ICP). Metoda ICP OES zapewnia dość niskie granice wykrywalności pierwiastków, szerokie zakresy liniowości wskazań i znakomitą precyzję pomiarów. Z drugiej strony, spektrometry ICP OES zużywają duże ilości energii elektrycznej i gazu plazmowego, a sama aparatura jest bardzo złożona – to wszystko generuje dość wysokie koszty wykonywania pomiarów. Mając to na uwadze, nie powinno dziwić, że chemicy analitycy od wielu lat poszukują alternatywnych źródeł wzbudzenia, które cechowałyby się dobrą charakterystyką analityczną i mniejszymi kosztami operacyjnymi. Jednym z takich źródeł jest rozwijane od połowy lat 90. ubiegłego wieku, wyładowanie jarzeniowe generowane w kontakcie z ciekłą katodą (ang. *electrolyte cathode glow discharge*, ELCAD).

Dotychczas opisano w literaturze próby oznaczenia ok. 40 pierwiastków w próbkach o bardzo zróżnicowanych matrycach, tj. wodach, mleku, winie, miodach, glebach, roślinach, tkankach zwierząt itp. W zależności od pierwiastka, granice wykrywalności metody zmieniają się w zakresie od setnych części $\mu\text{g L}^{-1}$ (Li, Na, K) do kilkuset $\mu\text{g L}^{-1}$ (Al, Cr, Ru, As, Se). W porównaniu z ICP, ELCAD jest źródłem wzbudzenia o niższej temperaturze gazu (8000 K *versus* 4000 K) i mniejszej gęstości elektronowej (10^{15} cm^{-3} *versus* 10^{14} cm^{-3}). Z tego powodu, metoda ELCAD OES jest szczególnie użyteczna w oznaczeniach zawartości pierwiastków o niskich i średnich energiach wzbudzenia, tj. litowców, berylowców i wybranych metali przejściowych. Zaletą ELCAD jest fakt, że wyładowanie może być generowane w powietrzu (bez użycia jakiegokolwiek gazu plazmowego), podczas gdy ICP musi być zasilane argonem o prędkości przepływu ok. 15 L min^{-1} . Kolejną przewagą układu do generowania ELCAD nad ICP jest wielokrotnie mniejsze zużycie energii elektrycznej (50 W *versus* 1200 W) i prosta konstrukcja układu wyładowczego (Ryc. 1).



Ryc. 1. Uproszczony schemat układu do generowania wyładowania ELCAD.

W ELCAD OES ciekła próbka jest wprowadzana do komory wyładowczej poprzez pionowo zorientowaną rurkę wykonaną ze szkła, kwarcu, stali lub wolframu. Roztwór przelewa się na szczycie rurki, ścieka na dno komory i jest odprowadzany z układu. Kilka milimetrów nad powierzchnią przelewającego się roztworu znajduje się zaostriżony wolframowy pręt. Do rurki podającej roztwór (a w konsekwencji, do samego roztworu) oraz do wolframowego pręta przykładane jest napięcie rzędu 1 kV. Następuje zainicjowanie wyładowania, w którym roztwór pełni rolę katody, a wolframowy pręt rolę anody. Natężenie prądu stałego przepływającego w układzie wyładowczym jest wielkością rzędu kilkudziesięciu mA.

W trakcie wyładowania powierzchnia analizowanego roztworu jest bombardowana kationami o wysokiej energii, np. H_2O^+ . W wyniku tych zderzeń dochodzi do rozpylania roztworu; jego niewielkie porcje są transportowane do wyładowania. W plazmie następuje odparowanie próbki i jej atomizacja. Powstałe atomy analitów zderzają się z elektronami obecnymi w plazmie i ulegają wzbudzeniu. Czas życia wzbudzonych atomów jest stosunkowo krótki; po okresie rzędu nanosekund powracają one do stanu podstawowego (relaksacja), a nadmiar energii jest emitowany w postaci promieniowania elektromagnetycznego, najczęściej w zakresie UV-Vis. Atomy danego pierwiastka mogą emitować promieniowanie przy wielu różnych długościach fali (od kilku do nawet kilkuset), ale wszystkie one są ściśle określone i nie jest możliwe emitowanie promieniowania o „dowolnej” energii. Długości fal przy jakich emitowane jest promieniowanie są cechą charakterystyczną danego pierwiastka i nie zależą od warunków w jakich dochodzi do wzbudzenia i relaksacji. W przypadku gdy składniki próbki emitują promieniowanie w zakresie widzialnym, barwę promieniowania charakterystyczną dla danego pierwiastka można zaobserwować gołym okiem. Oczywiście, w praktyce laboratoryjnej używa się bardziej zaawansowanych systemów rejestracji widma emisyjnego, np. spektrometrów wyposażonych w fotopowielacz lub matrycę CCD (ang. *charge coupled device*).

Część doświadczalna

Na zajęcia należy przynieść ok. 50 mL dowolnej wody; kranowej, źródlanej, mineralnej niegazowanej, opadowej lub rzecznej. Możliwa jest również analiza wody kranowej pobranej w trakcie zajęć w laboratorium. Próbka nie może być przyniesiona w butelce po kosmetykach, środkach czystości itp.

Do kolby miarowej (50,00 mL) wprowadzić 5,00 mL analizowanej próbki i dopełnić do kreski używając 0,2 M roztworu HCl. Jeśli próbka jest mętna, to należy ją przefiltrować używając filtra strzykawkowego. Tak przygotowany roztwór jest gotowy do wykonania pomiarów.

Po zainicjowaniu wyładowaniu należy odczekać kilka minut, co pozwoli na ustabilizowanie mikroplazmy. Pomiaru rozpoczynamy od wprowadzenia do układu ślepej próby, następnie roztworów wzorcowych (zaczynając od najmniej stężonego) i wreszcie analizowanych próbek wód. Po wykonaniu pomiarów należy przeanalizować zarejestrowane widma emisyjne, odczytując intensywności linii atomowych Na 589,0 nm, K 766,5 nm, Mg 285,2 nm i Ca 422,7 nm. Na podstawie sporządzonej krzywej wzorcowej, należy policzyć stężenie Na, K, Mg i Ca w badanej próbce wody.

Przygotowanie sprawozdania

Sprawozdanie powinno zawierać:

- krótki wstęp teoretyczny przedstawiający zalety i wady metody ELCAD OES oraz wyjaśniający to, jak wykonywany jest pomiar (jak próbka dostaje się do plazmy? co rejestrujemy?),
- informację o pochodzeniu próbki,
- podpisane wykresy krzywych wzorcowych,
- podpisaną tabelę zawierającą dane pomiarowe,
- przykładowe obliczenia dla jednego z analitów,
- wynik analizy wraz z błędem pomiaru,
- informację o tym, jak się przedstawia zawartość oznaczanych pierwiastków w badanej próbce wody na tle innych próbek wód tego samego rodzaju (porównanie z danymi od innych studentów lub z literaturą).