

WPŁYW WARUNKÓW WZBUDZENIA NA EMISJĘ PIERWIĄSKÓW RESZTKOWYCH W OBECNOŚCI ŻELAZA W TECHNICIE HG ICP-OES

Przeprowadzono badania nad możliwością oznaczania śladowych ilości arsenu, antymonu i cyny obecnych w stalach metodą generowania lotnych wodorków. W tym celu ustalono optymalne warunki prowadzenia procesu i opracowano program analityczny spektrometru ICP-OES Agilent 5100. Opracowanie programu analitycznego wymagało ustalenia optymalnych parametrów wzbudzenia oznaczanych pierwiastków. W artykule przedstawiono wyniki badań obrazujące wpływ warunków wzbudzenia na emisję pierwiastków resztkowych w technice HG ICP-OES.

Słowa kluczowe: generowanie wodorków, pierwiastki resztkowe, optyczna emisyjna spektrometria atomowa z plazmą indukcyjnie sprzężoną

EFFECT OF EXCITATION CONDITIONS ON RESIDUAL ELEMENTS EMISSION IN THE PRESENCE OF IRON IN THE HG ICP-OES TECHNIQUE

The possibility to determine trace amounts of arsenic, antimony and tin in steels with the use of hydride generation technique was examined. For this purpose, it was necessary to determine optimal process conditions and develop an analytical program for the Agilent 5100 ICP-OES spectrometer. The development of the analytical program required the determination of excitation parameters for the determined elements. The article presents the results of studies showing the effect of excitation conditions on the emission of residual elements in the HG ICP-OES technique.

Keywords: hydride generation, residual elements, optical emission spectrometry, inductively coupled plasma optical emission spectroscopy

1. WPROWADZENIE

Gotowe wyroby stalowe, stosowane jako elementy konstrukcyjne maszyn i urządzeń, podlegają wysokim wymaganiom jakościowym. O jakości uzyskanego wyrobu decyduje obecność pierwiastków resztkowych (domieszek), do których należą gazy (azot, tlen, wodór) oraz pierwiastki metaliczne i niemetaliczne (m.in. arsen, antymon, cyna, cynk, fosfor, siarka) [1]. Domieszki, obecne już w ilościach śladowych, mają niekorzystny wpływ na właściwości mechaniczne, stają się one propagatorami pęknięć [2]. Głównym źródłem zanieczyszczeń pierwiastkami resztkowymi są wsady przygotowane z użyciem złomu poamortyzacyjnego. Różnorodne źródła pochodzenia złomu wsadowego oraz związana z tym kumulacja domieszek, zwiększa ryzyko niekontrolowanego wprowadzania niepożądanych dodatków do wytopów. W Polsce udział złomu poamortyzacyjnego we wsadzie sięga 70%, w krajach UE nawet 90% [3]. Domieszki niemetaliczne są trudne do usunięcia w procesach metalurgicznych. Obniżenie ryzyka wprowadzenia zanieczyszczeń niemetalicznych do wytopu wymaga starannego doboru materiałów wsadowych. Oznaczenie śladów domieszek niemetalicznych w surowcach wsadowych i w gotowych wyrobach, może ułatwić ocenę ich jakości.

W Zakładzie Chemii Analitycznej do oznaczeń pierwiastków resztkowych w stalach stosuje się głównie technikę ICP-OES. Oznaczenia śladowych zawartości tej grupy pierwiastków w stalach utrudnione są przez występowanie licznych interferencji spektralnych, związanych z bogatym widmem emisyjnym żelaza. Wyeliminowanie niekorzystnego wpływu żelaza możliwe jest dzięki zastosowaniu odpowiednich technik ekstrakcyjnych. Pierwiastki resztkowe takie jak arsen, antymon i cyna należą do grupy pierwiastków wodorkotwórczych, których jony w reakcji z czynnikiem redukującym w środowisku kwasu, tworzą lotne oraz trwałe w temperaturze otoczenia gazowe wodorki. Proces ten, nazwany generowaniem wodorków, umożliwia oddzielenie pierwiastków od matrycy próbki. Generowanie wodorków jest reakcją samorzutną, jednakże utrzymanie wysokiej wydajności tworzenia połączeń niemetal-wodór wymaga zastosowania odpowiedniego reaktora [4, 5]. W przeprowadzonych badaniach zastosowana została przystawka do generowania wodorków oraz zimnych par Agilent 77 P, sprzężona ze spektrometrem ICP-OES Agilent 5100 SVDV. Oznaczenie arsenu, cyny oraz antymonu techniką HG ICP-OES wymagało nie tylko ustalenia odpowiednich warunków pracy reaktora, ale również zbadania wpływu parametrów wzbudzenia spektrometru ICP-OES na emisję

oznaczanych pierwiastków. Ustalenie odpowiednich parametrów wzbudzenia, wymagało przeprowadzenia badań optymalizujących pracę palnika plazmowego oraz układu doprowadzenia próbki.

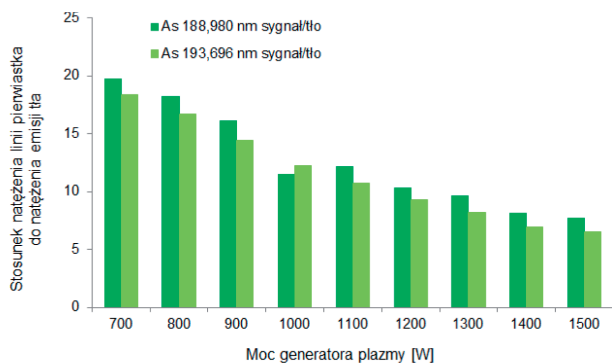
2. MATERIAŁ, ZAKRES I METODYKA BADAŃ

Badanie wpływu parametrów wzbudzenia spektrometru ICP-OES przeprowadzono z zastosowaniem jednopierwiastkowych roztworów arsenu, antymonu oraz cyny, przygotowanych na bazie spektralnie czystego żelaza. Rejestrację widma przeprowadzono w osiowym widoku wyładowania plazmowego. Lotne wodorki wprowadzano do wyładowania plazmowego z użyciem szklanego rozpylacza koncentrycznego oraz szklanej komory mgielnej. Badania prowadzono przy stałym przepływie i stężeniu kwasu solnego, stabilizatora oraz roztworu zawierającego oznaczany pierwiastek.

2.1. WPLYW MOCY GENERATORA PLAZMY NA NATĘŻENIE LINII SPEKTRALNYCH ARSENU, ANTYMONU I CYNY

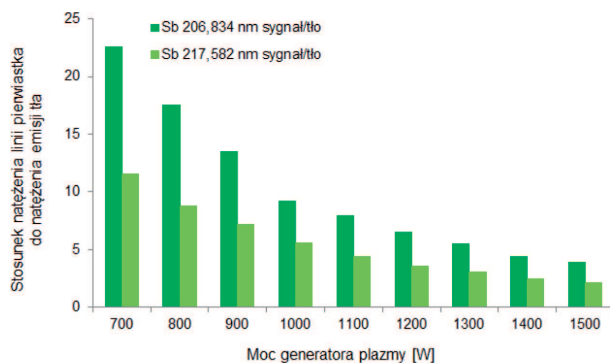
Ilość energii dostarczonej do wyładowania plazmowego wpływa na natężenie promieniowania charakterystycznego pierwiastków wzbudzanych w plazmie argonowej. Zmiany ilości energii dostarczanej do plazmy możliwe były dzięki regulacji mocy generatora plazmy. Zmiana mocy generatora plazmy powodowała zmianę emisji zarówno oznaczanych pierwiastków, jak i składników matrycy. Badanie wpływu mocy generatora plazmy przeprowadzono rejestrując natężenie linii As 188,980 nm; As 193,696 nm; Sb 206,834 nm; Sb 217,582 nm; Sn 283,998 nm oraz Sn 326,233 nm oraz natężenie emisji tła w otoczeniu linii. Następnie, wyznaczono stosunek natężenia linii arsenu, antymonu oraz cyny do natężenia emisji tła w ich otoczeniu. Badanie wpływu mocy generatora plazmy na widmo emisyjne badanych pierwiastków przeprowadzono w zakresie 700÷1500 W. Wykresy zależności zmian sygnału analitycznego zamieszczono na rysunkach 1÷3.

Dla wszystkich linii emisyjnych badanych pierwiastków wodorkotwórczych wzrost mocy generatora plazmy powodował wzrost natężenia emitowanego promieniowania charakterystycznego. Silniejsza emisja pierwiastków związana była ze zwiększeniem ilości energii dostarczanej do wyładowania plazmowego. Zwiększe-



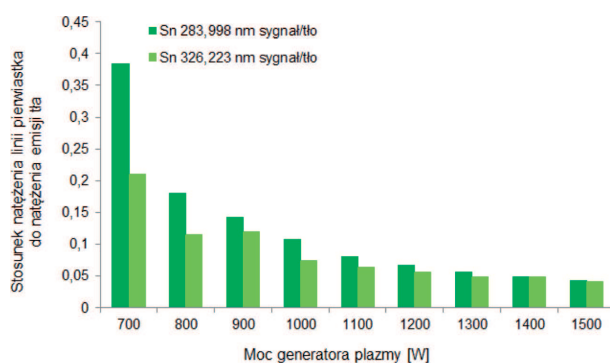
Rys. 1. Wpływ mocy generatora na stosunek natężenia linii As 188,980 nm oraz As 193,696 nm do emisji tła w ich otoczeniu

Fig. 1. Effect of generator power on the signal/background ratio for As 188.980 nm and As 193.696 nm



Rys. 2. Wpływ mocy generatora na stosunek natężenia linii Sb 206,834 nm oraz Sb 217,582 nm do emisji tła w ich otoczeniu

Fig. 2. Effect of generator power on the signal/background ratio for Sb 206.834 nm and Sb 217.582 nm



Rys. 3. Wpływ mocy generatora na stosunek natężenia linii Sn 283,998 nm oraz Sn 326,233 nm do emisji tła w ich otoczeniu

Fig. 3. Effect of generator power on the signal/background ratio for Sn 283.998 nm and Sn 326.233 nm

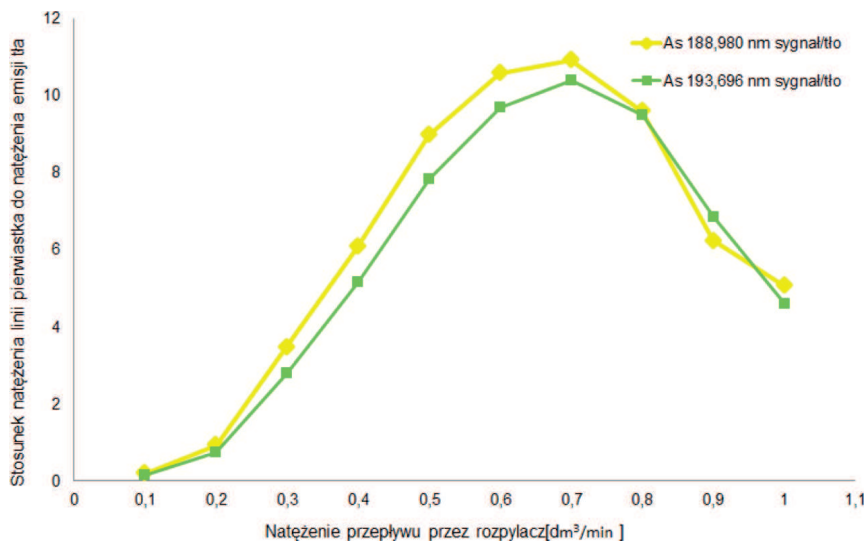
nie mocy generatora plazmy powodowało wzrost emisji tła w otoczeniu badanych linii. Efekt ten skutkowało obniżeniem stosunku natężenia linii oznaczanych pierwiastków do natężenia emisji tła w ich otoczeniu. Szczególnie intensywną emisję tła obserwowano dla linii cyny. Obniżenie stosunku natężenia linii oznaczanych pierwiastków do natężenia emisji tła w ich otoczeniu powodowało obniżenie jakości rejestrowanego sygnału analitycznego. Najwyższe wartości stosunku sygnał/tło dla oznaczanych pierwiastków uzyskano przy mocy generatora 700 W. Dla tej mocy linie analityczne arsenu, antymonu oraz cyny charakteryzowały się stosunkowo wysoką emisją promieniowania charakterystycznego, przy stosunkowo niskiej emisji tła.

2.2. WPLYW NATĘŻENIA PRZEPŁYWU STRUMIENIA ARGONU PRZEZ ROZPYLACZ NA NATĘŻENIE LINII ARSENU, ANTYMONU I CYNY

Po sprzężeniu spektrometru ICP-OES z przystawką do generowania wodorków, rozpylacz argonowy (tradycyjnie umożliwiający rozpylenie roztworu próbki w komorze mgielnej) przejął rolę łącznika reaktora z układem wzbudzenia spektrometru. Stanowił on jednocześnie element, przez który gazowe produkty reakcji generowania wodorków były transportowane do wyładowania plazmowego. Zmiana natężenia strumienia przepływu argonu przez rozpylacz wpływała więc na prędkość transportu lotnych wodorków do plazmy.

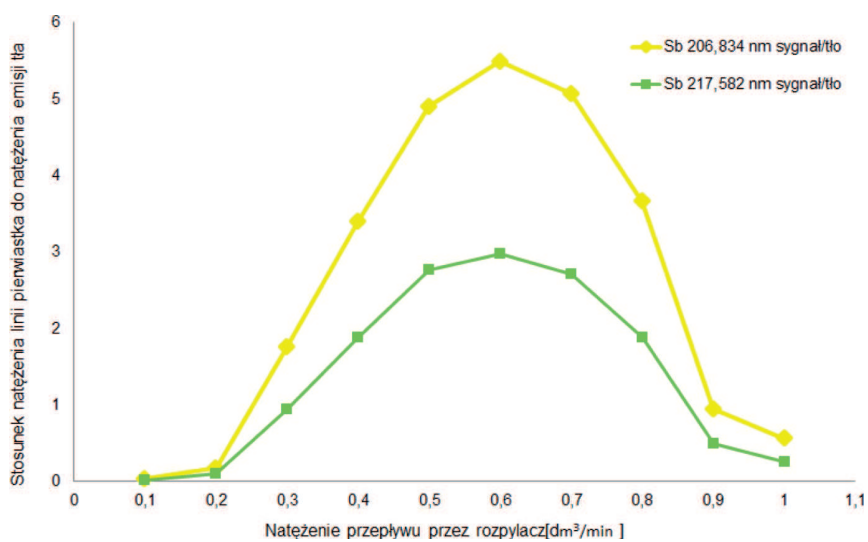
Badanie zależności natężenia linii arsenu, antymonu i cyny oraz emisji tła w ich otoczeniu, od natężenia przepływu argonu przez rozpylacz, przeprowadzono w zakresie $0,1 \div 1,1 \text{ dm}^3/\text{min}$. Wyznaczono stosunek natężenia linii arsenu, antymonu oraz cyny do natężenia emisji tła w ich otoczeniu. Zarejestrowane zależności zebrano na rysunkach 4÷6.

Niska efektywność transportu lotnych wodorków, obserwowana dla wartości przepływu argonu w zakresie $0,1 \div 0,3 \text{ dm}^3/\text{min}$, skutkowałą słabym obserwowanym natężeniem emisji arsenu, antymonu oraz cyny. Dla natężenia przepływu argonu w zakresie $0,3 \div 0,4 \text{ dm}^3/\text{min}$, obserwowano najwyższe wartości emisji badanych linii oznaczanych pierwiastków wodorkotwórczych.



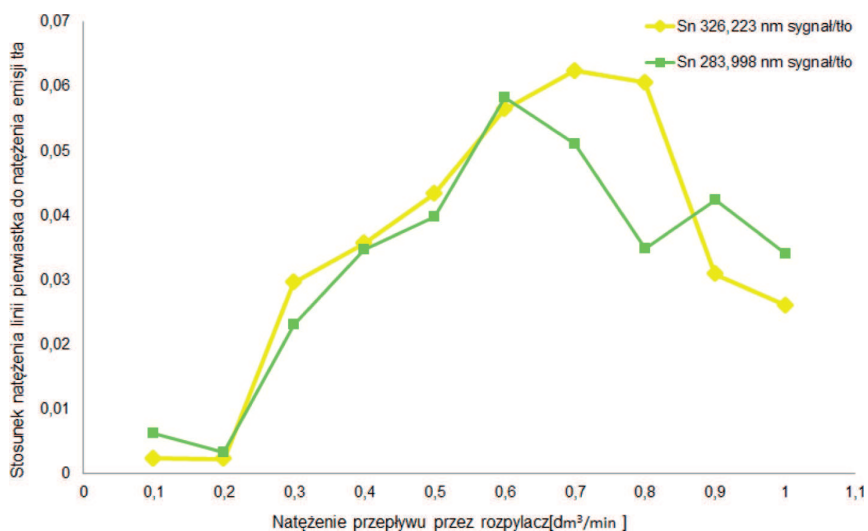
Rys. 4. Zależność wartości stosunku sygnal/tło linii arsenu od natężenia przepływu przez rozpylacz

Fig. 4. Arsenic signal/background ratio dependence of a nebuliser flow



Rys. 5. Zależność wartości stosunku sygnal/tło linii antymonu od natężenia przepływu przez rozpylacz

Fig. 5. Antimony signal/background ratio dependence of a nebuliser flow



Rys. 6. Zależność wartości stosunku sygnal/tło linii cyny od natężenia przepływu przez rozpylacz

Fig. 6. Tin signal/background ratio dependence of a nebuliser flow

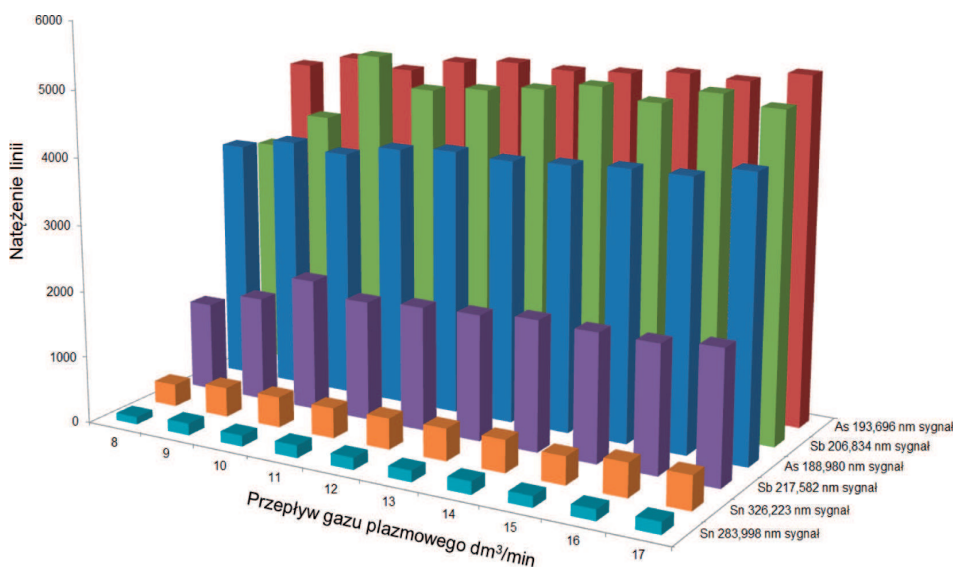
W tym zakresie natężenie przepływu argonu, transport aerozolu próbki do plazmy był już wystarczająco wydajny. Dla najwyższych wartości przepływu obserwowano malejące natężenie badanych linii emisyjnych oraz malejącą emisję tła w ich otoczeniu. Malejąca emisja pierwiastków wodorkotwórczych i towarzysząca jej emisja tła wpłynęła korzystnie na jakość uzyskanego sygnału analitycznego pierwiastków. Najwyższe wartości stosunku sygnał/tło uzyskano w zakresie natężenia strumienia przepływu argonu $0,5 \div 0,7 \text{ dm}^3/\text{min}$.

Wpływ natężenia strumienia argonu i zmiany obserwowane w widmie emisyjnym pierwiastków wodorkotwórczych, związane były bezpośrednio z wydajnością transportu analitów do palnika plazmowego. Przy wyłączonym przepływie argonu przez rozpylacz nie obserwowano sygnału analitycznego pierwiastków wodorkotwórczych. Ciśnienie wewnątrz reaktora, wynikające z tworzenia gazowych produktów reakcji oraz przepływu gazu nośnego, było niewystarczające do efektywnego transportu wodorków. Natomiast, obniżenie jakości sygnału analitycznego zarejestrowane dla najwyższych wartości przepływu przez rozpylacz, związane było z wystąpieniem nadciśnienia w układzie

wprowadzającym wodorki do plazmy. Efekt ten początkowo objawiał się zanikiem emisji pierwiastków przy wysokich wartościach przepływu ($1,0 \div 1,1 \text{ dm}^3/\text{min}$). Następnie, wzrost natężenia strumienia przepływu argonu blokował transport lotnych wodorków do układu wzbudzenia, powodując ich kumulację w reaktorze. Przy przepływie argonu powyżej $1,2 \text{ dm}^3/\text{min}$ nadciśnienie wewnątrz reaktora prowadziło do rozszczelnienia układu reakcyjnego.

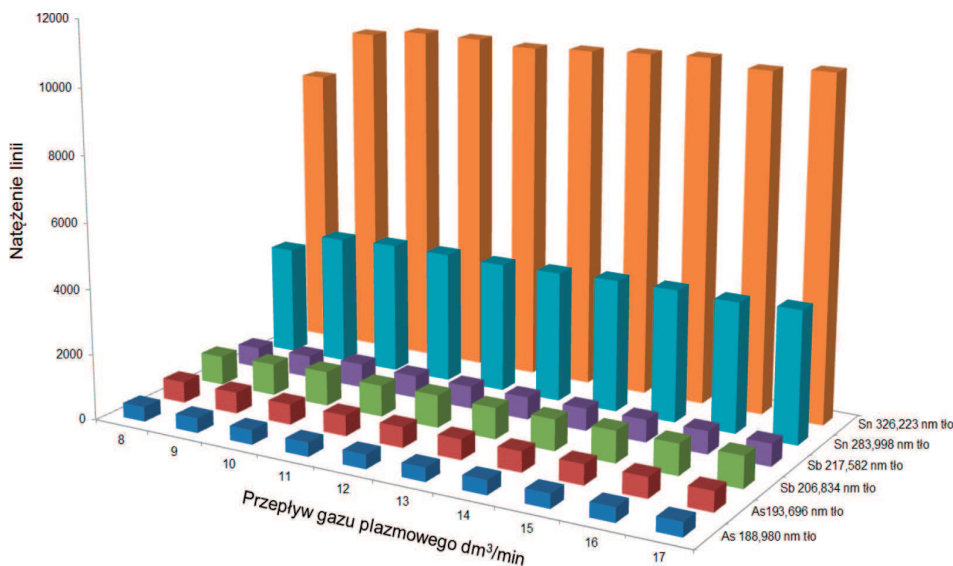
2.3. WPŁYW NATĘŻENIA PRZEPŁYWU STRUMIENIA GAZU PLAZMOWEGO NA NATĘŻENIE LINII ARSENU, ANTYMONU I CYNY

Badanie wpływu natężenia przepływu strumienia gazu plazmowego na natężenie linii As 188,980 nm; As 193,696 nm; Sb 206,834 nm; Sb 217,582 nm; Sn 283,998 nm i Sn 326,233 nm oraz emisji tła w ich otoczeniu przeprowadzono w zakresie $8 \div 17 \text{ dm}^3/\text{min}$. Następnie, wyznaczono stosunek natężenia linii arsenu, antymonu oraz cyny do natężenia emisji tła w ich otoczeniu. Wykresy zależności zmian sygnału analitycznego zamieszczono na rysunkach 7÷9.



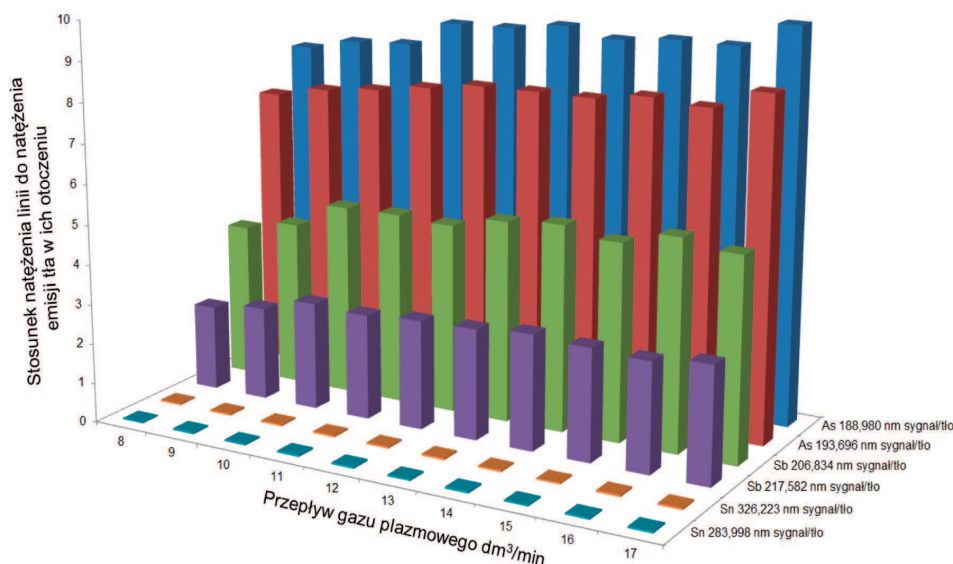
Rys. 7. Wpływ natężenia przepływu strumienia gazu plazmowego na natężenie promieniowania charakterystycznego pierwiastków wodorkotwórczych

Fig. 7. Effect of plasma gas flow rate on hydride forming elements emission



Rys. 8. Wpływ natężenia przepływu strumienia gazu plazmowego na natężenie emisji tła w otoczeniu linii analitycznych pierwiastków wodorkotwórczych

Fig. 8. Effect of plasma gas flow rate on hydride forming elements background emission



Rys. 9. Wpływ natężenia przepływu strumienia gazu plazmowego na wartość stosunku sygnał/tło linii analitycznych pierwiastków wodorokotwórczych

Fig. 9. Effect of plasma gas flow rate on hydride forming elements signal/background ratio

Zmiana natężenia przepływu gazu plazmowego nie wpłynęła w znaczącym stopniu na emisję oznaczanych pierwiastków wodorokotwórczych (Rys. 7). Najniższe wartości emisji obserwowano w zakresie przepływu 8÷9 dm³/min. Zwiększanie ilości argonu dostarczanego do plazmy nie wpłynęło na natężenie promieniowania charakterystycznego badanych pierwiastków. Natężenie emisji tła w otoczeniu linii As 188,980 nm; As 193,696 nm; Sb 206,834 nm; Sb 217,582 nm; Sn 283,998 nm oraz Sn 326,233 nm również nie było zależne od natężenia przepływu gazu plazmowego (Rys. 8). Stałe wartości emisji pierwiastków oraz tła w ich otoczeniu skutkowały brakiem zmian wartości sygnał/tło (Rys. 9). Jakość sygnału analitycznego pozostała stała w całym zakresie natężenia przepływu gazu plazmowego.

3. PROGRAM ANALITYCZNY SPEKTROMETRU ICP-OES

Badania wpływu warunków wzbudzenia na emisję pierwiastków reszkowych w technice HG ICP-OES umożliwiły opracowanie programu analitycznego dla spektrometru ICP-OES Agilent 5100. Przygotowany program analityczny umożliwił wykonanie w sposób selektywny, przy zapewnieniu odpowiedniej jakości sygnału, oznaczanie zawartości pierwiastków wodorokotwórczych w stalach. Parametry pracy układu generowania wodoroków przedstawiono w tabeli 1.

Wykresy kalibracje linii As 188,980 nm; As 193,696 nm; Sb 206,834 nm; Sb 217,582 nm; Sn 283,998 nm oraz Sn 326,233 nm przygotowano w oparciu o se-

Tabela 1. Parametry programu do oznaczania zawartości pierwiastków wodorokotwórczych

Table 1. Parameters of the analytical program for hydride forming elements determination

Linia analityczna	As 188,980 nm
	As 193,696 nm
	Sb 206,834 nm
	Sb 217,582 nm
	Sn 283,998 nm
	Sn 326,233 nm
Sposób obserwacji plazmy	osiowy
Moc generatora plazmy [W]	700
Natężenie przepływu argonu gazu przez rozpylacz [dm ³ /min]	0,7
Natężenie przepływu argonu plazmowego [dm ³ /min]	11
Prędkość obrotowa pompy [obr/min]*	45
Opóźnienie czasu odczytu [s]*	60
Czas odczytu [s]	10
Rozpylacz	Szklany, koncentryczny
Komora mgielna	Szklana, jednoprzepustowa

* wartość nie optymalizowana, wynikająca z konieczności odprówdzenia mieszaniny poreaekcyjnej z reaktora

Tabela 2. Granice wykrywalności i oznaczalności pierwiastków wodorokotwórczych

Table 2. Limit of detection and limit of quantification for hydride forming elements

Linia	ICP-OES		HG ICP-OES	
	Granica wykrywalności [%]	Granica oznaczalności [%]	Granica wykrywalności [%]	Granica oznaczalności [%]
As 188,980 nm	0,0009	0,003	0,0001	0,0005
As 193,696 nm	0,0008	0,002	0,0002	0,0005
Sb 206,834 nm	0,0007	0,0021	0,00002	0,00006
Sb 217,582 nm	0,0002	0,0006	0,00004	0,0001
Sn 283,998 nm	0,039	0,12	0,0005	0,0014
Sn 326,233 nm	0,0069	0,021	0,001	0,003

rię jednopierwiastkowych roztworów syntetycznych. Bazę roztworów syntetycznych stanowił roztwór 1 g spektralnie czystego żelaza w kolbach o pojemności 100 cm³. Oznaczane pierwiastki wodorkotwórcze wprowadzono, odmierzając odpowiednią objętość mianowanych roztworów podstawowych. Na podstawie wykresów kalibracyjnych wyznaczono granice oznaczalności i wykrywalności arsenu, antymonu oraz cyny, zarówno dla techniki generowania wodorków jak i tradycyjnego układu ICP-OES z rozpylaniem pneumatycznym (Tab. 2).

4. PODSUMOWANIE

Badania wpływu warunków wzbudzenia spektrometru ICP-OES, na natężenie emisji pierwiastków wodorkotwórczych, pozwoliły ustalić parametry kluczowe dla rejestrowanego promieniowania charakterystycznego. Jednym z najważniejszych była moc generatora plazmy. Wzrost energii wprowadzanej do wyładowania plazmowego wpływał na zwiększenie obserwowanego natężenia linii emisyjnych arsenu antymonu i cyny. Korzystny efekt niwelowany był silnym przyrostem emisji tła w otoczeniu badanych linii analitycznych. Najlepsze warunki do prowadzenia oznaczeń arsenu, antymonu i cyny uzyskano dla najniższej mocy generatora – 700 W.

Ustalenie optymalnego natężenia przepływu strumienia argonu przez rozpylacz miało kluczowe znaczenie dla wydajności transportu gazowych produktów reakcji generowania wodorków. Zbyt niska wartość natężenia przepływu nie zapewniała odpowiednio skutecznego transportu wodorków z reaktora. Wyższe wartości natężenia przepływu blokowały transport gazowych produktów reakcji generowania wodorków, prowadząc do niebezpiecznego nagromadzenia w reaktorze.

Przepływ gazu plazmowego nie wpłynął na obserwowaną emisję arsenu, antymonu oraz cyny. Gazowa forma analityków wprowadzanych bezpośrednio do układu wzbudzenia, nie miała wpływu na stabilność wyładowania plazmowego. W związku z tym, nie istniała konieczność korekcji ewentualnych wpływów związanych z obciążeniem plazmy. Stosowanie przepływu gazu plazmowego powyżej 11 dm³/min było niekorzystne głównie ze strony ekonomicznej.

Zastosowanie techniki generowania wodorków w znacznym stopniu obniżyło granicę oznaczalności i wykrywalności oznaczanych pierwiastków, w porównaniu z tradycyjną techniką ICP-OES.

Artykuł zawiera wyniki badań uzyskane w pracy statutowej Instytutu Metalurgii Żelaza S0-0917/2016 finansowanej z dotacji MNiSW na rok 2016.

LITERATURA

- [1] J. Pogorzałek, P. Różański, Wytwarzanie ciekłej stali spełniającej wymagania współczesnych odlewów, *Prace Instytutu Metalurgii Żelaza* 62 (1) (2010) 271–276.
- [2] J. Pogorzałek, B. Garbarz, J. Marcisz, P. Różański, Wpływ zawartości pierwiastków reszkowych na jakość odlewów ze stali konstrukcyjnej, *Prace Instytutu Metalurgii Żelaza* 61 (2) (2009) 55–58.
- [3] J. Bazan, K. Stransky, W. Dedra, Niejednorodność chemiczna domieszek metali nieżelaznych w stalach, *Hutnik-Wiadomości Hutnicze* (12) (2005) 574–578.
- [4] M. Piątkowska, The analytical possibilities of vapor hydride generation coupled with optical emission spectrometry (HG-ICP-OES), *Chemik* 64 (4) (2010) 294–301.
- [5] *Metody analitycznej spektrometrii atomowej – teoria i praktyka*, Opracowanie pod redakcją W. Żywnicki, J. Borkowska-Burnecka, E. Bulska, E. Szmyd, Wydawnictwo Malamut, Warszawa, 2010.