

Marek Kozak

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

Zastosowanie metody ISM-SAM do oznaczania pierwiastków śladowych w oleju napędowym

W artykule przedstawiono sposób oznaczania pierwiastków śladowych w oleju napędowym z wykorzystaniem metody wzorca wewnętrznego połączonej z techniką dodatków wzorca (ISM-SAM). Jako wzorec wewnętrzny wytypowano skand. Oznaczano miedź, krzem i cynk. Wyniki oznaczeń charakteryzują się bardzo dobrą precyzją – wartości współczynnika zmienności CV są mniejsze niż 1,2%. Uzyskano również dobrą zgodność wyników oznaczeń metodą ISM-SAM i metodą znormalizowaną.

Słowa kluczowe: optyczna spektrometria emisyjna plazmy indukcyjnie sprzężonej, metoda wzorca wewnętrznego, metoda dodatku wzorca, olej napędowy.

Application of the ISM-SAM method for the determination of trace elements in diesel fuel

The article presents the method of determination of trace elements in diesel fuel using the internal standard method combined with the standard additions method (ISM-SAM). Scandium was selected as the internal standard. Copper, silicon and zinc were determined. The results of the determinations are characterized by very good precision – the values of the coefficient of variation, CV are less than 1.2%. Good compatibility between the results of determinations of the ISM-SAM method and the standard method were also achieved.

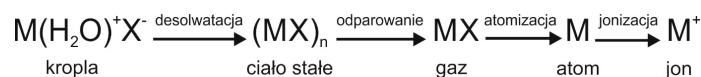
Key words: inductively coupled plasma optical emission spectrometry, internal standard method, standard addition method, diesel fuel.

Wprowadzenie

Technika ICP OES stanowi obecnie podstawowy sposób umożliwiający szybką wielopierwiastkową analizę próbek o matrycy organicznej. W optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą indukcyjnie sprzężoną próbka wprowadzana jest do atomizera (plazmy) zazwyczaj w postaci cieczy rozproszonej w gazie nośnym. Zastosowanie argonowej plazmy sprzężonej indukcyjnie pozwala na uzyskanie temperatury nawet do 10 000 K i warunków pomiarowych zapewniających dobrą czułość i ograniczenie efektów interferencyjnych [1, 10, 15]. W atomizerze zachodzi szereg procesów odpowiedzialnych za wytworzenie wolnych atomów i jonów. W przypadku, gdy matrycę stanowi woda, tworze-

nie się wolnych atomów w plazmie zachodzi według schematu przedstawionego na rysunku 1.

W sytuacji, gdy matrycę próbki analitycznej tworzą węglowodory, w plazmie zachodzi proces rozkładu termicznego z wytworzeniem wolnego węgla, który może osadzać się na częściach palnika plazmowego i niekorzystnie wpływać na stabilność warunków pomiarowych. Ponadto, ze względu na bardzo dużą różnorodność związków organicznych stanowiących matrycę próbki, proces tworzenia i transportu drobin cieczy do plazmy może przebiegać inaczej niż we wzorcach wykorzystywanych podczas kalibracji. Bezpośrednia analiza próbek z matrycą węglowodorową wymaga najczęściej



Rys. 1. Mechanizm atomizacji w plazmie indukcyjnie sprzężonej ICP [15]

przeprowadzenia kalibracji z wykorzystaniem wzorców zawierających związki metaloorganiczne. Związki te rozpuszczone są w matrycy olejowej z dodatkiem stabilizatora zapewniającego odpowiednią trwałość. Jako rozpuszczalniki próbek najczęściej wykorzystuje się węglowodory alifatyczne o temperaturze wrzenia w zakresie od około 175 do około 300°C. Rzadziej stosuje się węglowodory aromatyczne, np. ksylen lub tetralinę, które wykorzystuje się do analiz próbek nierozpuszczalnych w węglowodorach alifatycznych, np. paliw pozostałościowych. Mała lotność rozpuszczalnika gwarantuje stabilność plazmy ICP podczas prze-

prowadzania oznaczeń oraz ułatwia wagowe przygotowanie próbki do badań.

Duża różnorodność związków organicznych wchodzących w skład próbki może powodować występowanie tzw. efektów matrycowych, które – wywołując zmianę sygnału analitycznego – wpływają w zasadniczy sposób na jakość wyników oznaczeń. Występowanie efektów matrycowych wymaga od analityka przyjęcia właściwej strategii postępowania, obejmującej rozpoznanie rodzaju efektu oraz podjęcie odpowiednich działań mających na celu ograniczenie jego wpływu na wyniki oznaczeń [8].

Efekty matrycowe

Efekty matrycowe (interferencje, efekty interferencyjne, zakłócenia) definiuje się jako zmiany sygnału analitycznego oznaczanego pierwiastka, spowodowane przez substancje obecne w próbce. Do efektów matrycowych można zaliczyć:

- 1) interferencje spektralne – spowodowane przez koincydencje linii spektralnych – zmieniają one kształt i wielkość rejestrowanego sygnału analitycznego;
- 2) interferencje fizyczne (niespecyficzne) – spowodowane

przez różne właściwości fizyczne roztworów; ich obecność może wpływać na:

- szybkość przepływu oraz wydajność rozpylania roztworów,
- temperaturę w atomizerze [15];
- 3) interferencje chemiczne (specyficzne) – spowodowane przez reakcje chemiczne zachodzące w atomizerze; wpływają one na wytwarzanie wolnych atomów lub jonów elementarnych.

Ograniczenie wpływu efektów matrycowych

Ograniczenie wpływu efektów matrycowych na dokładność wyniku analitycznego jest zagadnieniem bardzo ważnym; z tego względu rozwinięto szereg działań mających na celu uzyskanie wysokiej jakości wyników analitycznych. Do podstawowych rozwiązań tego problemu należy zastosowanie odpowiedniej metody wzorcowania. Do metod umożli-

wiających kompensację różnych efektów interferencyjnych należą dwie podstawowe techniki kalibracyjne: metoda dodatków wzorca SAM (ang. *Standard Additions Method*) oraz metoda wzorca wewnętrznego ISM (ang. *Internal Standard Method*). Ponadto ważną rolę w kompensacji efektów interferencyjnych odgrywa połączenie obu tych metod ISM-SAM.

Metoda dodatków wzorca (SAM)

Aby przeprowadzić wzorcowanie tą metodą, z badanej próbki odmierzają się kilka równych porcji przy użyciu techniki objętościowej lub wagowej. Do każdej z nich, z wyjątkiem pierwszej, wprowadza się coraz większe ilości wzorca. Do pierwszego roztworu nie dodaje się wzorca, a do kolejnych roztworów wprowadza się wielokrotności przybliżonego stężenia analitu w próbce. W celu poprawnego przeprowadzenia analizy należy wszystkie roztwory doprowadzić do stanu jednakowego rozcieńczenia, tak aby składniki pochodzące z próbki znajdowały się w każdym roztworze w jednakowym stężeniu. Stężenie analitu w badanej próbce wyznacza się poprzez ekstrapolację zależności kalibracyjnej do sygnału zerowego.

W objętościowym sposobie przygotowania roztworów, w trakcie realizacji metody SAM różne objętości roztworu analitu dodaje się do jednakowych objętości próbki, a na-

stępnie rozcieńcza się do tych samych objętości. Ten sposób przygotowania roztworów jest najczęściej wykorzystywany w laboratoriach analitycznych. W metodzie SAM można również stosować wagowy sposób przygotowania roztworów do analizy. Wykorzystanie do pomiaru masy próbki i dodatku wzorca wagi, umożliwiającej pomiar masy z dokładnością do 0,01 mg, sprawia, że uzyskuje się około stukrotnie lepszą dokładność odmierzenia ilości substancji w stosunku do pomiaru objętości za pomocą tradycyjnie stosowanych naczyń miarowych (kolb i pipet) [7].

Wykorzystanie metody dodatków wzorca jest możliwe w sytuacji, gdy [9]:

- sygnał analityczny jest funkcją liniową stężenia w całym zakresie stężeń dodawanego analitu,
- ekstrapolowana część wykresu kalibracyjnego jest

liniowym przedłużeniem odcinka wykresu kalibracyjnego otrzymanego w zakresie stężeń dodawanego analitu,

- analit z próbki i wprowadzony do niej reagują w identyczny sposób na warunki pomiarowe.

Metoda wzorca wewnętrznego (ISM)

Wzorcowanie z zastosowaniem metody wzorca wewnętrznego jest postępowaniem pozwalającym na uzyskanie lepszej dokładności, precyzji oraz stabilności długoterminowej w spektrometrii ICP OES [5]. Wzorcowanie tą metodą opiera się na wyborze odpowiedniego pierwiastka, stanowiącego tzw. wzorec wewnętrzny, który nie może występować w badanej próbce. Pierwiastek ten wprowadza się w taki sposób, aby jego stężenie było jednakowe we wszystkich stosowanych roztworach – we wzorcach i w próbkach. Pomiar natężenia emisji promieniowania przeprowadza się jednocześnie dla wzorca wewnętrznego i dla oznaczanego pierwiastka. Wykonanie pomiaru tego typu jest możliwe za pomocą spektrometrów wyposażonych w detektory matrycowe (CCD lub CID) lub za pomocą odpowiednich spektrometrów sekwencyjnych posiadających więcej niż jeden fotopowielacz i budowę pozwalającą na jednoczesny pomiar sygnału dla oznaczanego pierwiastka i dla wzorca wewnętrznego na oddzielnych fotopowielaczach. Realizując metodę wzorca wewnętrznego, oblicza się stosunki sygnałów pomiędzy odpowiednimi liniami analitu a właściwymi liniami wzorca wewnętrznego. W wyniku tego działania kompensowane są fizyczne efekty interferencyjne, a więc zmiany sygnału analitu spowodowane różnicami właściwości fizycznych (takimi jak lepkość, gęstość, napięcie powierzchniowe) próbki i wzorca. Ponadto uzyskuje się kompensację szumu aparaturowego oraz polepszenie długoterminowej stabilności układu pomiarowego. Należy również podkreślić, że osiągnięcie odpowiedniej efektywności metody wzorca wewnętrznego związane jest z optymalnym doбором warunków pomiarowych pozwalających na uzyskanie tzw. plazmy odpornej. Za miarę odporności plazmy przyjmuje się najczęściej stosunek natężenia linii jonowej magnezu (Mg II 280,270 nm) do linii atomowej magnezu (Mg I 285,213 nm). Plazma od-

porna charakteryzuje się małą wrażliwością na zmiany warunków atomizacji wzbudzenia oraz skład chemiczny wprowadzanych próbek [5].

Kluczowe znaczenie w realizacji metody wzorca wewnętrznego ma odpowiedni dobór wzorca wewnętrznego, spełniającego następujące wymagania [9, 11]:

- zachowanie podobne do zachowania analitu w całym procesie analitycznym (między innymi zbliżona szybkość odparowania wzorca wewnętrznego i analitu),
- brak niepożądanych reakcji ze składnikami próbki (takich jak np. wytrącanie osadów),
- odpowiednia czystość; wzorec wewnętrzny nie powinien zawierać oznaczanych pierwiastków,
- pomiędzy liniami wzorca wewnętrznego a wybraną linią analitu nie powinny występować interferencje spektralne,
- linie emisyjne wzorca wewnętrznego i oznaczanego pierwiastka powinny charakteryzować się podobnymi energiami wzbudzenia,
- wybrane linie wzorca wewnętrznego i analitu powinny być tego samego typu – atomowe lub jonowe.

Uzyskanie wszystkich z wyszczególnionych powyżej warunków nie zawsze jest możliwe; tylko częściowe ich spełnienie może być jednak wystarczające. Ponadto w przypadku analizy wielopierwiastkowej należy zaznaczyć, że koniecznym może się okazać zastosowanie kilku wzorców wewnętrznego.

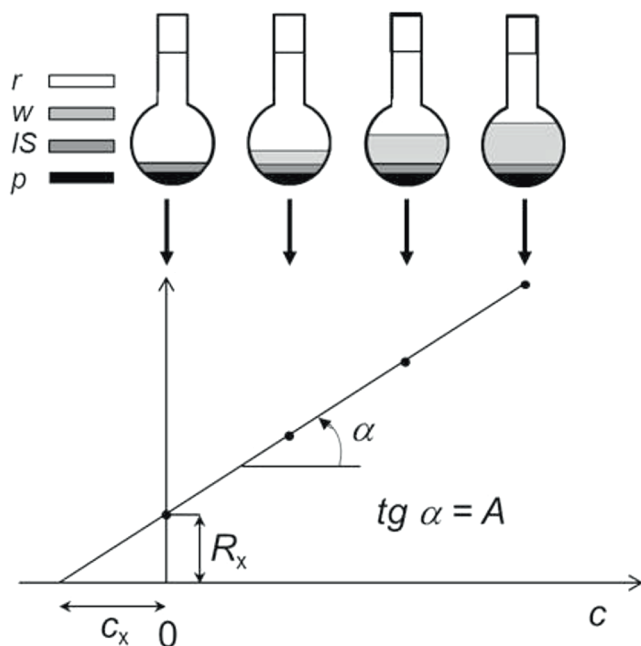
W doborze stężenia wzorca wewnętrznego należy kierować się dwiema zasadami: pierwszą – aby stężenie wzorca wewnętrznego było zbliżone do stężenia analitu; drugą – aby nie było zbyt małe i w konsekwencji nie obarczało pomiaru sygnału wzorca wewnętrznego zbyt dużą niepewnością. W praktyce stosuje się zasadę, aby było ono przynajmniej stukrotnie większe od granicy wykrywalności (LOD, ang. *Limit of Detection*) dla określonej linii analitycznej pierwiastka.

Metoda wzorca wewnętrznego połączona z wagową metodą dodatków wzorca (ISM-SAM)

Metoda ISM-SAM [2, 3, 14, 16] jest połączeniem techniki dodatków wzorca i metody wzorca wewnętrznego. Wykorzystywana jest w spektrometriach plazmy sprzężonej indukcyjnie ICP OES i ICP MS do kompensacji efektów interferencyjnych powodujących zmniejszenie dokładności uzyskiwanych wyników.

Na rysunku 2 przedstawiono schematycznie sposób przygotowania roztworów i wyznaczenia wyniku analitycznego w metodzie ISM-SAM.

Zaproponowano również nowe podejście do realizacji metody SAM i ISM-SAM w sposób wagowy [1]. Jego ideę można wytłumaczyć, analizując realizację metody SAM w wersji bazującej na pojedynczym dodatku wzorca przy wykonaniu powtórzeń polepszających precyzję [6]. Próbkę dzieli się na dwie części. Do jednej z nich dodaje się analit (lub anality) o ściśle określonym stężeniu, tak aby sygnał próbki z dodatkiem wzorca był dwukrotnie większy od sygnału dla próbki bez jego dodatku [2, 15].



Rys. 2. Schematyczne przedstawienie przygotowania roztworów do badań w metodzie ISM-SAM oraz sposobu wyznaczenia wyniku analitycznego; R – oś rzędnych, r – rozpuszczalnik, w – wzorec, IS – wzorec wewnętrzny, p – próbka, A – czułość metody (współczynnik kierunkowy w równaniu prostej $R = A \cdot c + B$), R_x – stosunek sygnału analitycznego dla próbki bez dodatku wzorca do sygnału wzorca wewnętrznego, c_x – stężenie analizy w próbce uzyskane na drodze ekstrapolacji

Stężenie analizy C_{xa} w próbce z dodatkiem wzorca można opisać równaniem (1):

$$C_{xa} = \frac{C_x m_x + C_{sa} m_{sa}}{m_x + m_{sa}} \quad (1)$$

W równaniu tym C_x i C_{sa} oznaczają stężenie analizy (analitów) odpowiednio w próbce i w dodawanym roztworze wzorcowym. Symbol m_x określa masę próbki, a symbol m_{sa} – masę dodatku wzorca.

Z wykorzystaniem wagi umożliwiającej pomiar masy z dokładnością do 0,01 mg dodatek wzorca m_{sa} może być na tyle mały ($m_x \gg m_{sa}$), że jego wprowadzenie nie spowoduje zmiany efektu matrycowego i będzie on praktycznie taki sam w próbce z dodatkiem, jak i bez dodatku wzorca. W opisanym przypadku, gdy masa dodatku m_{sa} jest bardzo mała w stosunku do masy próbki, wzór (1) przybiera postać:

$$C_{xa} = C_x + C_{sa} \frac{m_{sa}}{m_x} \quad (2)$$

Równanie (2) można przekształcić, zastępując wartości stężenia C_{xa} oraz C_x wartościami mierzonego sygnału analitycznego S_{xa} i S_x , korzystając z zależności (3):

$$S_x = b C_x \quad (3)$$

W otrzymanym równaniu (3) b oznacza czułość, która jest jednakowa przy pomiarach sygnału analizy dla stężeń C_{xa} i C_x ; w tym przypadku równanie (2) przybiera postać (4):

$$S_{xa} = S_x + S_x \frac{C_{sa} m_{sa}}{C_x m_x} \quad (4)$$

Połączenie metody dodatku wzorca z metodą wzorca wewnętrznego wprowadza konieczność uzupełnienia składu próbki i próbki z dodatkiem wzorca o wzorec wewnętrzny, który powinien być w jednakowym stężeniu w obu roztworach. Zgodnie z zasadą wzorca wewnętrznego, mierzone sygnały analityczne S_{xa} i S_x zastępujemy stosunkami tych sygnałów do sygnałów wzorca wewnętrznego. Z tego względu równanie (4) ulega przekształceniu w zależność (5):

$$R_{xa} = R_x + R_x \frac{C_{sa} m_{sa}}{C_a m_x} \quad (5)$$

w którym R_x i R_{xa} oznaczają stosunki sygnałów analizy w próbce i w próbce z dodatkiem do sygnałów wzorca wewnętrznego w obydwu roztworach.

Po przekształceniu zależności (5) otrzymujemy równanie (6) pozwalające wyznaczyć interesujące stężenie C_x (6):

$$C_x = C_{sa} \frac{m_{sa}}{m_x} \frac{R_x}{R_{xa} - R_x} \quad (6)$$

W dotychczasowych badaniach dotyczących zastosowania metody ISM-SAM szczególnie godnym odnotowania jest porównanie wyników oznaczania opisywaną metodą z wynikami uzyskanymi pierwotną metodą pomiarową. Definicja przyjęta przez Komitet Doradczy Liczebności Materii (CCQM) określa pierwotną metodę pomiarową jako technikę charakteryzującą się najlepszymi metrologicznymi właściwościami, dokładnie opisanymi i zrozumiałymi. Dla metody takiej zdefiniowano i udokumentowano wartości niepewności w odniesieniu do jednostek SI. Wyniki uzyskane za pomocą techniki pierwotnej są akceptowane bez konieczności zastosowania metody odniesienia [12, 13]. Do metod pierwotnych zalicza się spektrometrię mas z plazmą indukcyjnie sprzężoną rozcieńczenia izotopowego (ID ICP MS).

Serapinas i inni [14] przedstawili porównanie wyników oznaczania selenu w certyfikowanym materiale odniesienia SRM 1643e, otrzymanych trzema metodami z wykorzystaniem spektrometrii mas z plazmą indukcyjnie sprzężoną (ICP MS). Analizy przeprowadzono z zastosowaniem metod: pierwotnej rozcieńczenia izotopowego (ID), metody dodatków wzorca (SAM) oraz ISM-SAM. Certyfikowana wartość stężenia dla materiału odniesienia była równa $11,68 \pm 0,13 \mu\text{g/kg}$, natomiast wyznaczone stężenia selenu wynosiły: $11,73 \pm 0,23 \mu\text{g/kg}$ (ID ICP MS), $10,57 \pm 0,62 \mu\text{g/kg}$ (SAM ICP MS) oraz $11,47 \pm 0,53 \mu\text{g/kg}$

(ISM-SAM ICP MS). Analiza uzyskanych wyników pozwoliła stwierdzić, że metoda ISM-SAM, zastosowana w analizie techniką ICP MS, umożliwiła osiągnięcie bardzo dobrej dokładności i nieco gorszej precyzji od uzyskanej metodą ID ICP MS. Ponadto metoda ISM-SAM, w odróż-

nieniu od techniki ID, nie ma tak znaczącego ograniczenia jak występowanie co najmniej dwóch stabilnych izotopów pierwiastka. Z tego względu metoda ISM-SAM ICP MS może być stosowana w oznaczeniach pierwiastków monoizotopowych.

Aparatura i odczynniki

Pomiary wykonano z równoczesnym wykorzystaniem spektrometru ICP-OES SPECTRO ARCOS SOP (SPECTRO Analytical Instruments, Kleve, Niemcy), z boczną obserwacją plazmy. Spektrometr ARCOS SOP posiada układ optyczny typu Paschen-Runge, rejestrujący widmo emisyjne w zakresie długości fal od 130 nm do 770 nm.

W spektrometrze ARCOS do wykonania oznaczeń zainstalowano komorę mgielną typu Scott oraz rozpylacz Burgener T2002. Zastosowano następujące warunki pracy: moc generatora – 1550 W, przepływ gazu chłodzącego – 15 l/min, przepływ gazu pomocniczego – 1,8 l/min,

przepływ gazu przez rozpylacz – 0,85 l/min oraz przepływ tlenu – 0,02 l/min.

W badaniach wykorzystano następujące roztwory podstawowe: 24-pierwiastkowe wzorce olejowe o stężeniach pierwiastków: 50 mg/kg (CONOSTAN, SCP Science, Kanada), 100 mg/kg (VHG Labs, LGC Standards, USA) oraz jednopierwiastkowe wzorce olejowe: Sc o stężeniu 2000 i Y o stężeniu 5000 mg/kg (CONOSTAN, SCP Science, Kanada). Do sporządzania roboczych roztworów wzorcowych zastosowano olej napędowy o małej zawartości siarki (<1,0 mg/kg) (VHG Labs, LGC Standards, USA).

Oznaczanie pierwiastków w oleju napędowym

Przyjęto, że stężenia oznaczanych pierwiastków powinny znajdować się w przedziale od około 1 do około 20 mg/kg. Ograniczenie tego typu wprowadzono, ponieważ w przypadku oznaczania większych stężeń analizę można przeprowadzić po odpowiednim rozcieńczeniu próbki, tak aby doprowadzić do uzyskania zbliżonego składu, w odniesieniu do głównych składników próbki i wzorców.

Do badań wytypowano olej napędowy ze względu na fakt, że zawartość metali w tym paliwie jest najczęściej na niskim poziomie stężeń i rzadko przekracza wartość 1 mg/kg. Ponadto skład oleju napędowego jest złożony, charakteryzuje się bardzo dużą różnorodnością związków z grup węglowodorów parafinowych, naftenowych i aromatycznych. Olej napędowy zawiera również do 7% (V/V) estrów metylowych wyższych kwasów tłuszczowych FAME. Wzajemne zmiany zawartości poszczególnych grup składników, przy zachowaniu ogólnie stosowanych wymagań dotyczących oleju napędowego [18], mogą wywoływać efekty matrycowe, do kompensacji których wykorzystano metodę ISM-SAM ICP OES. Do sprawdzenia wyników uzyskiwanych metodą ISM-SAM zastosowano znormalizowaną technikę ASTM D7111-15a [17].

Wykonano analizę oleju napędowego metodą ASTM D7111-15a. Jako wzorec wewnętrzny wykorzystano itr (jego linię jonową Y II 371,030 nm). Wyniki oznaczenia przedstawiono w tabelicy 1.

Ten sam olej napędowy przygotowano do analizy metodą ISM-SAM. Jako wzorec wewnętrzny zastosowano skand w stężeniu 5 mg/kg; do badań roztworów wykorzystano jego linię jonową Sc II 361,384 nm oraz linię atomową Sc I 335,373 nm. Wybrano po jednej linii analitycznej atomowej dla miedzi i krzemu oraz dwie linie analityczne dla cynku: jonową i atomową. W doborze linii analitycznych kierowano się zaleceniami producenta spektrometru. Roztwory próbek do badań przygotowano w dwóch seriach, na każdą z nich składało się po pięć roztworów do badań. Serie te różniły się od siebie roztworem podstawowym zastosowanym do przygotowania roztworów z dodatkiem wzorca. Wykorzystano wyjściowe roztwory wzorcowe pochodzące od różnych producentów, o stężeniach 50 mg/kg i 100 mg/kg. Wyniki oznaczeń zebrano w tabelicy 2.

Analizę otrzymanych wyników rozpoczęto od sprawdzenia, czy występują istotne różnice z punktu widzenia oceny

Tablica 1. Wyniki oznaczeń wybranych pierwiastków w oleju napędowym zgodnie z normą ASTM D7111-15a; C_0 – stężenie oznaczone, U – niepewność rozszerzona wyniku oznaczania

Pomiar	Cu I 324,754	Si I 251,612	Zn II 206,200	Zn I 213,856
C_0	0,99	0,72	1,04	1,01
U	0,22	0,21	0,36	0,36

Tablica 2. Wyniki oznaczeń wybranych pierwiastków w oleju napędowym metodą ISM-SAM; a i b – serie próbek o liczebnościach równych 5, $X(a)$ i $X(b)$ – średnie arytmetyczne dla serii a i b, SD – odchylenie standardowe pojedynczego pomiaru, CV – współczynnik zmienności, r – granica powtarzalności obliczona na podstawie wzoru $r = \sqrt{2} \cdot t_{f,0,05} \cdot SD$; pogrubioną czcionką oznaczono wyniki niespełniające kryterium (7)

Pomiar	Cu I 324,754		Si I 251,612		Zn II 206,200		Zn I 213,856	
	Sc II 361,384	Sc I 335,373	Sc II 361,384	Sc I 335,373	Sc II 361,384	Sc I 335,373	Sc II 361,384	Sc I 335,373
$X(a)$	1,088	1,103	0,843	0,853	1,102	1,117	1,078	1,092
Mediana(a)	1,089	1,100	0,845	0,854	1,103	1,116	1,081	1,091
Rozstęp(a)	0,016	0,013	0,014	0,019	0,020	0,014	0,019	0,010
$SD(a)$	0,007	0,005	0,006	0,007	0,007	0,005	0,008	0,004
$CV(a)$ [%]	0,68	0,48	0,69	0,84	0,66	0,48	0,72	0,39
r	0,029	0,021	0,023	0,028	0,028	0,021	0,030	0,017
$ C_0 - X(a) $	0,098	0,113	0,123	0,133	0,062	0,077	0,068	0,082
$X(b)$	1,074	1,100	0,760	0,776	1,103	1,130	1,082	1,109
Mediana(b)	1,074	1,098	0,760	0,775	1,110	1,131	1,082	1,110
Rozstęp(b)	0,023	0,012	0,016	0,014	0,026	0,018	0,023	0,009
$SD(b)$	0,009	0,005	0,006	0,006	0,012	0,007	0,010	0,004
$CV(b)$ [%]	0,84	0,48	0,80	0,76	1,12	0,65	0,97	0,34
r	0,036	0,021	0,024	0,023	0,048	0,029	0,041	0,015
$ C_0 - X(b) $	0,084	0,110	0,040	0,056	0,063	0,090	0,072	0,099
$ X(a) - X(b) $	0,015	0,003	0,083	0,077	0,001	0,013	0,004	0,017
t -Studenta	2,780	0,774	22,017	18,526	0,068	3,237	0,714	6,574

statystycznej pomiędzy średnimi wartościami wyników uzyskanych dla tych samych układów: linia analitu – linia wzorca wewnętrznego dla próbek sporządzonych z różnych wzorców podstawowych. Obliczenia wartości parametru t testu t -Studenta przeprowadzono na podstawie wzoru:

$$t = \frac{|X(a) - X(b)|}{\sqrt{SD(a)^2 + SD(b)^2}} \sqrt{n} \quad (7)$$

Obliczone wartości t odniesiono do wartości krytycznej tego parametru równej 2,306 (dla poziomu istotności $\alpha = 0,05$ oraz liczby stopni swobody $f = 8$). Zebrane wartości testu t -Studenta w tablicy 1 pozwalają stwierdzić, że w przypadku miedzi średnie wartości stężeń nie różnią się statystycznie istotnie dla atomowej linii skandu. Natomiast dla linii jonowej skandu różnice są statystycznie istotne. W odniesieniu do oznaczania krzemu, zarówno dla linii atomowej, jak i jonowej, występują znaczące różnice pomiędzy średnimi, przy czym różnica w przypadku wykorzystania linii atomowej skandu jest nieco mniejsza. Można sądzić, że prawdopodobna przyczyna otrzymania takich rezultatów wynika z charakteru linii. Linie atomowe są mniej czułe na oddziaływanie międzypierwiastkowe niż linie jonowe, co pociąga za sobą lepszą precyzję wyników uzyskiwanych przy wykorzystaniu linii atomowych wzorca wewnętrznego. Sygnał analityczny obserwowany dla linii atomowej skandu jest kształ-

towany, w podstawowej mierze, przez realne zmiany stężenia tego pierwiastka wynikające np. z fluktuacji transportu do plazmy. Należy jednak podkreślić, że w przypadku oznaczania cynku dla linii jonowych oraz atomowych tego pierwiastka obserwuje się efekt dokładnie przeciwny.

Poprawność wyznaczono poprzez porównanie wyniku oznaczania metodą ISM-SAM z wynikami uzyskanymi zgodnie z normą ASTM D7111-15a z wykorzystaniem niepewności, na podstawie kryterium (8):

$$|C_x - C_o| < 2\sqrt{u_x^2 + u_o^2} \quad (8)$$

Ponieważ nie szacowano niepewności oznaczeń metodą ISM-SAM, sprawdzenie poprawności przeprowadzono, redukując kryterium (8) jedynie do niepewności obliczonej na podstawie normy amerykańskiej, według zredukowanego kryterium (9):

$$|C_x - C_o| < 2\sqrt{\left(\frac{U_o}{2}\right)^2} \quad (9)$$

We wzorach (8) i (9) C_x i C_o oznaczają stężenia uzyskane odpowiednio metodą ISM-SAM oraz normą ASTM D7111-15a, u_x i u_o określają złożone niepewności wyników oznaczania zgodnie z opisem powyżej, natomiast U_o – niepewność rozszerzoną. Złożone niepewności oznaczeń u_o według normy ASTM D7111-15a wyniosły 0,11 mg/kg dla miedzi,

0,11 mg/kg dla krzemu oraz 0,18 mg/kg dla cynku. Dla wszystkich badanych roztworów uzyskano stężenia spełnia-

jące nierówność (9), co świadczy o zgodności pomiędzy porównywanymi wynikami oznaczeń.

Podsumowanie

W pracy wykorzystano wagową metodę dodatków wzorca połączoną z metodą wzorca wewnętrznego do oznaczania pierwiastków w oleju napędowym; oznaczano miedź, krzem i cynk. Jako wzorzec wewnętrzny wytypowano skand, ponieważ pierwiastek ten spośród stosowanych wzorców wewnętrznych (tj. kobaltu, skandu i itru) jako jedyny posiada linie analityczne o wysokiej czułości, zarówno o charakte-

rze atomowym, jak i jonowym. Jest to bardzo istotne w badaniach dotyczących doboru najbardziej odpowiedniej linii wzorca wewnętrznego do linii analitu. Uzyskano dobrą zgodność wyników oznaczeń metodą ISM-SAM w odniesieniu do metody znormalizowanej ASTM D7111-15a. Wyniki oznaczeń charakteryzują się bardzo dobrą precyzją – wartości współczynnika zmienności CV są mniejsze niż 1,2%.

Prosimy cytować jako: *Nafta-Gaz* 2017, nr 9, s. 691–697, DOI: 10.18668/NG.2017.09.09

Artykuł nadesłano do Redakcji 14.12.2016 r. Zatwierdzono do druku 18.07.2017 r.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt.: *Badania nad wykorzystaniem metody ISM-SAM w analizie próbek organicznych* – praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW; nr zlecenia: 0066/16, nr archiwalny: DK-4100-66/16.

Literatura

- [1] Borkowska-Burnecka J., Żyrnicki W., Pasławski P.: *Atomowa spektrometria emisyjna plazmy indukcyjnie sprzężonej*. [W:] Żyrnicki W., Borkowska-Burnecka J., Bulska E., Szmyd E. (red.): *Metody analitycznej spektrometrii atomowej. Teoria i praktyka*. Wydawnictwo MALAMUT, Warszawa 2010, s. 106–145.
- [2] Castillo A., Boix C., Fabregat N., Roig-Navarro A.F., Rodriguez-Castrillon J.A.: *Rapid screening of arsenic species in urine from exposed human by inductively coupled plasma mass spectrometry with germanium as internal standard*. *J. Anal. At. Spectrom.* 2012, vol. 27, s. 354–358.
- [3] Christopher S.J., Day R.D., Bryan C.E., Turk G.C.: *Improved calibration strategy for measurement of trace elements in biological and clinical whole blood reference materials via collision-cell inductively coupled plasma mass spectrometry*. *J. Anal. At. Spectrom.* 2005, vol. 20, s. 1035–1043.
- [4] Ellison S.L.R., Thompson M.: *Standard additions: myth and reality*. *Analyst* 2008, vol. 133, s. 992–997.
- [5] Grotti M., Magi E., Leaderi R.J.: *Selection of internal standards in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry by principal component analysis*. *Anal. At. Spectrom.* 2003, vol. 18, s. 274–281.
- [6] Hauwaldt A.-L., Rienitz O., Jährling R., Fischer N., Schiel D., Labarraque G., Magnusson B.: *Uncertainty of standard addition experiments: a novel approach to include the uncertainty associated with the standard in the model equation*. *Accred Qual Assur* 2012, vol. 17, s. 129–138.
- [7] Kelly W.R., MacDonald B.S., Guthrie W.F.: *Gravimetric Approach to the Standard Addition Method in Instrumental Analysis*. *Anal. Chem.* 2008, vol. 80, s. 6154–6158.
- [8] Kościelniak P., Wiczorek M.: *Univariate analytical calibration methods and procedures. A review*. *Anal. Chim. Acta* 2016, vol. 944, s. 14–28.
- [9] Kowalewska Z.: *Kalibracja w pomiarach spektralnych*. [W:] Żyrnicki W., Borkowska-Burnecka J., Bulska E., Szmyd E. (red.): *Metody analitycznej spektrometrii atomowej. Teoria i praktyka*. Wydawnictwo MALAMUT, Warszawa 2010, s. 311–326.
- [10] Kozak M.: *Zastosowanie optycznej spektrometrii emisyjnej, ze wzbudzeniem w plazmie indukowanej w badaniach przetworów naftowych*. *Nafta-Gaz* 2010, nr 7, s. 606–612.
- [11] Lorber A., Goldbart Z.: *Generalized internal reference method for simultaneous multichannel analysis*. *Anal. Chem.* 1984, vol. 56, s. 37–43.
- [12] Namieśnik J.: *Jakość wyników analitycznych*. [W:] Konieczka P., Namieśnik J. (red.): *Ocena i kontrola jakości wyników pomiarów analitycznych*. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2007, s. 57–71.
- [13] Richter W.: *Primary methods of measurement in chemical analysis*. *Accred Qual Assur* 1997, vol. 2, s. 354.
- [14] Serapinas P., Labarraque G., Charlet P., Ežerinskis Ž., Juzikiene V.: *Method of standard additions for arsenic measurements in water by ICP sector field mass spectrometry at accuracy comparable to isotope dilution*. *J. Anal. At. Spectrom.* 2010, vol. 25, s. 624–630.
- [15] Skoog D.A., West D.M., Holler F.J., Crouch S.R.: *Podstawy chemii analitycznej*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2007, s. 365.
- [16] Zhu Y., Chiba K.: *Internal standard method coupled with a gravimetric standard addition method for elemental measurements by ICP-MS*. *J. Anal. At. Spectrom.* 2012, vol. 27, s. 1000–1006.

Akty prawne i normatywne

- [17] ASTM D7111-15a *Standard Test Method for Determination of Trace Elements in Middle Distillate Fuels by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES)*.
- [18] PN-EN 590:2013 *Paliwa do pojazdów samochodowych – Oleje napędowe – Wymagania i metody badań*.



Dr Marek KOZAK
 Adiunkt w Zakładzie Analiz Naftowych.
 Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
 ul. Lubicz 25 A
 31-503 Kraków
 E-mail: marek.kozak@inig.pl