

ICP-MS jako narzędzie do oceny oddziaływania na środowisko odpadów i wycieków

Ewa Miszczak, Irena Twardowska*

W artykule przedstawiono fragment wyników, dotyczących zawartości pierwiastków potencjalnie toksycznych PTP (Fe, Mn, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) w wyciekach z kolumn wypełnionych odpadami powęglowymi. Zastosowanie techniki spektrometrii mas ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS) pozwoliło na przeprowadzenie analizy badanego materiału z wyeliminowaniem niedogodności i ograniczeń spowodowanych występowaniem złożonej matrycy.

1. Wprowadzenie

Do poznania składu chemicznego stosowane są różne metody instrumentalne (metody spektrometrii atomowej, absorpcyjnej, emisyjnej, fluorescencyjnej lub spektrometrii mas), które w większym lub mniejszym stopniu pozwalają na wyeliminowanie ograniczeń analitycznych spowodowanych m.in. występowaniem złożonej matrycy. Dobór techniki pomiarowej zależy przede wszystkim od postawionego zadania analitycznego oraz od przewidywanego poziomu stężeń oznaczanych pierwiastków.

Jedną z najnowocześniejszych technik analizy elementarnej (coraz bardziej rozpowszechnioną) jest spektrometria mas z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP-MS). Metoda ta charakteryzuje się dużą czułością i precyzją, możliwością jednoczesnego oznaczania wielu pierwiastków, selektywnością pozwalającą na oznaczanie poszczególnych izotopów danego pierwiastka

w złożonych matrycach, niskimi granicami wykrywalności (dla roztworów na poziomie pg/L) uzyskanymi dzięki dużej wydajności jonizacji w plazmie oraz szerokim zakresem prostoliniowości krzywych kalibracyjnych, dzięki czemu można w jednym pomiarze oznaczać zarówno pierwiastki śladowe jak i makro składniki [1, 2].

W artykule przedstawiono fragment wyników uzyskanych za pomocą metody ICP-MS w ramach projektu: MNiSW Nr R0902802, dotyczących zawartości pierwiastków potencjalnie toksycznych (PTP) w wyciekach z kolumn wypełnionych odpadami powęglowymi a zasilanych silnie kwaśnymi roztworami symulującymi skład wycieków i odcieków z zamkniętych kopalni i zakładów przemysłu wydobywczego.

2. Część eksperymentalna

Badania wymywalności przeprowadzono w kolumnie o średnicy 0,45 m, wypełnionej zwię-

żalnymi odpadami powęglowymi o miąższości warstwy 1,0 m i masie 70 kg. Skład chemiczny roztworu infiltracyjnego podawanego na kolumnę symulował kwaśne wycieki z odpadów przemysłu wydobywczego, głównie rud metali. Skład chemiczny roztworów zbieranych jako wycieki o objętości 2-tygodniowej, analizowano wyznaczając: Fe, Mn, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn przy użyciu metody ICP-MS.

Analizy wykonano na kwadrupolowym spektrometrze mas

ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej firmy Perkin-Elmer SCIEX™, model ELAN® DRC-e.

Spektrometr ten, jest wielopierwiastkowym urządzeniem analitycznym do badania szerokiego zakresu pierwiastków od 5 do 270 atomowych jednostek masy (amu), zawartych w różnych matrycach próbek. Umieszczona pomiędzy układem soczewek, a analizotorem mas Dynamiczna Komora Reakcji (dalej DRC) wyposażona w dodatkowy kwadrupol,

Tabela 1. Parametry instrumentalne ICP-MS Elan DRC-e

| Parametr | Wartość |
|--------------------------|---|
| ICP RF Power | 1250 W |
| Przepływ gazu plazmowego | 15 l/min Ar |
| Napięcie na soczewce | Zmienne |
| Nebulizer | Cross-flow z przepływem poprzecznym, z odpornymi chemicznie końcówkami (typ GemTip) |
| Komora mgielna | Ryton® Typu Scott, konstrukcja z podwójnym przejściem |
| Gaz reakcyjny | Metan (99,999%) |
| Detektor | Dualny |
| Stożki Sampler/Skimmer | Nikiel |



pozwała na eliminowanie jonów interferujących w wyniku reakcji zobojętnienia lub wymiany z gazem reakcyjnym (CH_4), co powoduje, iż tworzą się nieinterferujące produkty o innym stosunku m/z.

Podstawowe parametry pracy spektrometru zostały przedstawione w tabeli 1.

Wszystkie roztwory stosowane do rozcieńczania próbek oraz przygotowania wzorców do krzywej kalibrowania były wysokiej czystości: 65% HNO_3 Suprapure Merck, wielopierwiastkowy wzorzec firmy Merck, wzorzec wewnętrzny 103Rh (10 mg/L $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ w HNO_3 2-3%) firmy Merck.

Próbki o objętości około 10 ml przed analizą przefiltrowano przez filtry membranowe 0,45 μm , a następnie zakwaszono dodając kwas azotowy.

Tak przygotowane próbki, analizowano na spektrometrze ICP-MS, który przed serią pomiarów został odpowiednio zoptymalizowany zarówno w trybie standardowym pracy spektrometru, jaki i w trybie DRC, przy użyciu odpowiednich roztworów optymalizacyjnych firmy Perkin-Elmer. Podstawowym kryterium optymalizacji było uzyskanie maksymalnej czułości dla danego pierwiastka, jak najmniejszych sygnałów dla tlenków (np.: CeO^+) i jonów podwójnie naładowanych (np.: Ba^{++}) oraz jak najniższych wartości tła.

Dokładność usuwania interferencji uzyskuje się poprzez dobór odpowiednich parametrów pracy komory DRC takich jak: przepływ gazu rozpylacza (NEB), przepływ gazu przez komorę, napięcie kwadrupo-

Tabela 2. Interferencje wieloatomowe monitorowanych izotopów

| Pierwiastek | Izotop | Występowanie (%) | Interferencje | Rodzaj zastosowanej korekty, w celu eliminacji interferencji |
|-------------|--------|------------------|--|--|
| Cr | 52 | 83,789% | 35Cl1601H+, 40Ar12C+, 36Ar160+, 37Cl15N+, 34S180+, 36S160+, 38Ar14N+, 36Ar15N1H+, 35Cl170+ | DRC-e Standard wewnętrzny 103 Rh |
| Mn | 55 | 100% | 40Ar14N1H+, 39K160+, 37Cl180+, 40Ar15N+, 38Ar170+, 36Ar1801H+, 38Ar1601H+, 37Cl1701H+, 23Na32S+, 36Ar19F+ | Standard wewnętrzny 103 Rh |
| Fe | 56 | 91,72% | 40Ar160+, 40Ca160+, 40Ar15N1H+, 38Ar180+, 38Ar1701H+, 37Cl1801H+ | DRC-e Standard wewnętrzny 103 Rh |
| Ni | 60 | 26,233% | 44Ca160+, 23Na37Cl+, 43Ca1601H+ | DRC-e Standard wewnętrzny 103 Rh |
| Cu | 63 | 69,17% | 31P1602+, 40Ar23Na+, 47Ti160+, 23Na40Ca+, 46Ca1601H+, 36-r12C14N1H+, 14N12C37Cl+, 16O12C35Cl+ | Standard wewnętrzny 103 Rh |
| Zn | 68 | 18,8% | 36S1602+, 34S160180+, 40Ar14N2+, 35Cl160170+, 34S2+, 36Ar32S+, 34S1702+, 33S170180+, 32S1802+, 32S36S+ | DRC-e Standard wewnętrzny 103 Rh |
| As | 75 | 100% | 40Ar35Cl+, 59Co160+, 36Ar38Ar1H+, 38Ar37Cl+, 36Ar39K, 43Ca1602, 23Na12C40Ar, 12C31P1602+ | - 3.127 * [ArCl77 - (0.815 + Se82) DRC-e Standard wewnętrzny 103 Rh |
| Se | 80 | 49.82% | 40Ar2+, 32S1603+ | DRC-e Standard wewnętrzny 103 Rh |
| Cd | 114 | 28,7% | 98Mo160+, 98Ru160+ | - 0.026826 * Sn118 Standard wewnętrzny 103 Rh |
| Pb | 208 | 52,4% | 192Pt160, 192Os160 | +1 * Pb206 + 1 * Pb207 Standard wewnętrzny 103 Rh |

la w komorze (CRO), napięcia na soczewkach komory (CPV), napięcie kwadrupola w analizatorze mas (QRO). użytym gazem reakcyjnym był metan o czystości 99,9995% firmy Messer.

Niespektralne interferencje matrycowe spowodowane wysoką koncentracją rozpuszczonych ciał stałych oraz zmianą lepkości, zostały wyeliminowane przez 1000 krotne rozcieńczenie próbki, lecz spowodowało to równocześnie pogorszenie wykrywalności innych analitów. Aby można było oznaczyć zarówno makro jak i śladowe zawartości przygotowano próbki o 1000 krotnym i 10 krotnym rozcieńczeniu. Interferencje matrycowe można także usuwać poprzez zastosowanie odpowiednio dopasowanego, do analitów pod względem masy i energii jonizacji, wzorca wewnętrznego. Proponowanym standardem wewnętrznym dla oznaczanych metali jest 103Rh [3]. W tym celu do każdej próbki dodano roztwór rodu, tak

aby jego końcowe stężenie w próbce wynosiło 20 µg/L.

W przypadku licznych interferencji izobarycznych i poliatomowych spowodowane przez powstanie różnych połączeń indywidualów pochodzących od gazu plazmowego (36Ar+, 38Ar+, 40Ar+ i ich dimerów), powietrza (28N₂+, 29N₂H, 14N), wody (16O, 17O, H i ich kombinacji z Ar, N, C), kwasów zawierających S, Cl, P (i ich połączeń z Ar, O, N, H, C) oraz matrycy próbki zawierającej Ca, Na, K zostały one wyeliminowane poprzez:

- wybór odpowiedniego izotopu,
- zastosowanie dynamicznej komory reakcji (Cr, Fe, Ni Zn),
- wprowadzenie korekty matrycowej (Cd, Pb).

Jako materiał referencyjny zastosowano BCR-715. Interferencje dla poszczególnych izotopów wg Thomas W. May and Ray H. Wiedmeyer [4] oraz wprowadzone rozwiązania w celu eliminacji interferencji zostały przedstawione w tabeli 2.

3. Wyniki

Wyniki dla wybranych wycieków (miesiąc 3, 8, 13, 23) oraz materiału certyfikowanego BCR -715 zostały przedstawione w tabeli 3.

Zastosowanie metanu, jako gazu reakcyjnego pozwoliło na oznaczenie: izotopu 56Fe (91,62%), który w standardowym trybie pracy jest nie możliwy do oznaczenia ze względu na powstające interferencje poliatomowe 40Ar16O, izotopu 68Zn, który występuje w mniejszych ilościach 18, 8% niż jego pozostałe izotopy: 64Zn (48,89%) oraz 66Zn (27,81%) stosowane w standardowym trybie pracy ICP-MS.

4. Wnioski

1. Zarówno wysokie zasolenie próbki, jak i obecność innych pierwiastków uwalnianych z matryc odpadów, powoduje silne zakłócenia w przypadku techniki ICP-MS, które jednak przy starannym doborze parametrów udaje się zminimalizować;

2. Zastosowanie dużych rozcieńczeń próbki spowoduje pogorszenie wykrywalności pierwiastków przy dużej rozpiętości stężeń, często występujących w próbkach środowiskowych. Najbardziej dokładne wyniki otrzymuje się przy zastosowaniu 2 a nawet 3 różnych rozcieńczeń optymalnych dla danego zakresu stężeń.

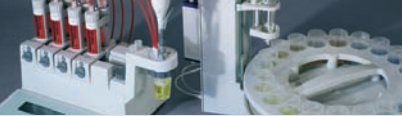
3. Technika ICP-MS cechuje się dużą elastycznością, pozwalając na eliminację występujących interferencji poprzez: (i) dobór odpowiednich standardów wewnętrznych; (ii) wybór odpowiedniego izotopu oznaczanego pierwiastka; (iii) wprowadzenie równań korekcji matematycznej; (iv) zastosowanie dynamicznej komory reakcji.

4. Możliwość uzyskiwania precyzyjnych wyników analizy wielopierwiastkowej skomplikowanych matryc stanowi o szczególnej przydatności tej techniki do badań próbek

Dokończenie na str. 58.

Tabela 3. Wyniki oznaczeń zawartości pierwiastków w odciekach oraz w materiale referencyjnym BCR-715

| Pierwiastek Analit | m/z | Wyciek 3. miesiąc (mg/L) | Wyciek 8. miesiąc (mg/L) | Wyciek 13. miesiąc (mg/L) | Wyciek 23. miesiąc (mg/L) | BCR-715 Wartość certyfikowana (mg/L) | BCR-715 Wartość zmierzona (mg/L) | Odzysk (%) |
|--------------------|-----|--------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|------------|
| Cr DRC-e | 52 | 0,0012 | 0,0044 | 2,35 | 14,8 | 1,00 | 0,991 | 99,1 |
| Mn | 55 | 22,25 | 591,8 | 686,9 | 718,9 | 0,248 | 0,241 | 97,2 |
| Fe DRC-e | 56 | 10,10 | 55,64 | 696,2 | 1028 | 3,00 | 2,993 | 99,8 |
| Ni DRC-e | 60 | 0,154 | 198,0 | 332,3 | 499,2 | 1,20 | 1,201 | 100 |
| Cu | 63 | 0,0021 | 0,0042 | 24,21 | 25,5 | 0,90 | 0,891 | 99 |
| As DRC-e | 75 | 0,00051 | 0,0015 | 0,0064 | 0,010 | 0,029 | 0,0287 | 98,9 |
| Se DRC-e | 80 | 0,011 | 0,015 | 0,057 | 0,053 | 0,029 | 0,0289 | 99,6 |
| Zn DRC-e | 68 | 0,057 | 164,8 | 353,4 | 491,9 | 4,0 | 3,976 | 99,4 |
| Cd | 114 | 0,00163 | 8,90 | 56,6 | 84,66 | 0,040 | 0,035 | 87,5 |
| Pb | 208 | 0,0028 | 0,0020 | 0,0046 | 0,0037 | 0,49 | 0,484 | 98,8 |



pipety. Po zeskanowaniu metki oprogramowanie LabX wyświetla kompletny profil pipety obejmujący numer seryjny, datę produkcji oraz datę następnej kalibracji i wszystkie inne przypisane atrybuty.

Twórz własne profile

W oprogramowaniu dostępnych jest 12 pól danych, które pozwalają na przypisanie każdej pipecie unikalnych atrybutów (takich jak użytkownik, laboratorium, numer inwentarzowy, itp.). Nasz czytnik RFID pozwala aktualizować metkę RFID na pipecie, uzupełniając treści na niej zawarte o najświeższe informacje. Szybki dostęp do danych odnoszących się do kalibracji i konser-



wacji każdej pipety zapobiega sytuacjom, gdzie zachodzi konieczność powtórzenia ba-

dań, ponieważ zostały wykonane z wykorzystaniem pipet nie spełniających wymagań.

Eksportuj dane

Oprogramowanie LabX pozwala eksportować dane do programu Microsoft Word i Excel lub do pliku tekstowego. Dzięki takiemu poziomowi wszechstronności, tworzenie sprawozdań dostosowanych do potrzeb użytkownika lub integracja oprogramowania LabX z innymi aplikacjami przeznaczonymi do zarządzania zasobami to działania bardzo proste. Oprogramowanie LabX Direct Pipette-Scan jest kompatybilne z Microsoft Windows XP, Vista lub 7

Dystrybutor: Mettler Toledo, patrz reklama na str. 19.

Dokoczenie ze str. 32:

- opracowaniu wielu aplikacji pomiarowych do zastosowań w elektronice, fizyce, biotechnologii, medycynie, farmacji, kryminalistyce, ochronie środowiska i innych. Podstawową zaletą spektrometrii ramanowskiej jest sposób zbierania widm ramanowskich. Technika ta nie wymaga szczególnego przygotowania próbek, widma mogą być zbierane z próbek w takim stanie, w jakim je dostarczono

do badania, a badanie przeprowadza się w atmosferze otoczenia. Nie jest wymagana wysoka próżnia, atmosfera bezwodna lub gazu obojętnego, nie ma ruchomych części (pompy, zasuwy, zawory), przepływu gazów ani uszczelnienia. W ostatnim dwudziestopięcioletniu niektóre znane techniki badawcze uzyskały nowe możliwości i stały się szeroko dostępne. Należy do nich niewątpliwie spektroskopia ramanowska. Technika

wydaje się być metodą przyszłości, szczególnie wobec ciągle wprowadzanych do niej unowocześnień i uzupełnień. Warto bliżej poznać możliwości analityczne spektrometrii ramanowskiej, a najłatwiej będzie to uczynić na sympozjum spektroskopowym, o którym więcej w ramce obok. Na stronach 52, 53, 54 znajdują Państwo więcej informacji na temat najnowszych produktów Jasco: spektrometrów Ramana – seria NRS-5000/7000,

listę produktów Jasco oferowanych przez dystrybutora – firmę Medson (patrz reklama na str. 33) oraz paletę mierników i regulatorów przepływu gazów i cieczy firmy Brooks. W następnym numerze zaprezentowany będzie najnowszy spektrometr Ramana firmy Jasco Japonia. Przedstawione też będą techniczne rozwiązania dające szybkie i wysokiej jakości widma oraz pokazane będą wybrane aplikacje pomiarowe.

Dokoczenie ze str. 36:

środowiskowych. Pracę wykonano w ramach projektu badawczo rozwojowego MNiSW Nr R0902802.

Praca była przedstawiona w postaci referatu na Ogólnopolskim sympozjum „Nauka i prze-

mysl – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości” Lublin 2008.

Literatura

1. J. Szpunar, R. Łobiński; Spektrometria masowa z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP MS), (w:) Praca zbiorowa Zastosowanie me-

tod spektrometrii atomowej w przemyśle i ochronie środowiska, IChF PAN, Warszawa, 1999
2. F. Vanhaecke., L. Moens, Fresenius' Journal of Analytical Chemistry 364 (1999) 440-451
3. M. Segura, C. Camara, Y. Madrid, C. Rebollo, J. Azcarate, G.N. Kramer, B. M. Gawik, A.

Lamberty, Ph. Quevauviller, Trends in Analytical Chemistry, Vol 23 (2004) 194-202
4. T. W. May and R. H. Wiedmeyer, Atomic Spectroscopy, Vol 19(5) (1998) 150-155

*E. Miszczak, I.Twardowska, Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN w Zabrze