

Využití metody ICP-OES pro stanovení kovů v tuhých palivech a vedlejších energetických produktech

Ing. Zuzana Strolená^{1,2}, Ing. Lukáš Anděl^{1,2}

¹Výzkumný ústav pro hnědé uhlí a.s., Most; strolena@vuhu.cz

²Vysoká škola chemicko-technologická, Praha 6 – Dejvice

Přijato: 27. 10. 2021, recenzováno: 8. a 9. 11. 2021

Abstrakt

Tuhá paliva a vedlejší energetické produkty jsou vedle základních technologických parametrů charakterizována obsahem různých mikro a makro prvků. Pro sledování zastoupení těchto prvků je možno použít několik instrumentálních analytických metod jako je ICP-OES, ICP-MS, AAS a jiné. Pro účely akreditované zkušební laboratoře byla vybrána metoda optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES). Tato metoda poskytuje kvantitativní i semikvantitativní analýzu vzorků a předává uživateli informace o obsahu a koncentraci převážné části prvků periodické tabulky.

Use of the ICP-OES method for the determination of metals in solid fuels and energy by-products

In addition to basic technological parameters, solid fuels and energy by-products are characterized by the content of various micro and macro elements. Several instrumental analytical methods such as ICP-OES, ICP-MS, AAS and others can be used to monitor the representation of these elements. The method of inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) was chosen for the purposes of the accredited testing laboratory. This method provides both quantitative and semi-quantitative analysis of samples and provides the user with information on the content and concentration of the majority of the elements of the periodic table.

Nutzung der Methode ICP – OES zur Bestimmung der Metalle in festen Brennstoffen und in energiewirtschaftlichen Nebenprodukten

Die festen Brennstoffe und die energiewirtschaftlichen Nebenprodukte sind neben der grundlegenden Technologieparametern auch mit dem Gehalt an verschiedenen Mikro- und Makro- Elementen charakterisiert. Für die Verfolgung der Vertretung dieser Elemente können einige instrumental – analytische Methoden, wie z. B. ICP-OES, ICP-MS, AAS u. a. genutzt werden. Für Zwecke des akkreditierten Prüflabors wurde die Methode der optischen Emissions-Spektrometrie mit dem induktionsgebundenen Plasma gewählt (ICP-OES). Diese Methode gewährleistet quantitative sowie semiquantitative Probenanalyse und übergibt dem Nutzer Informationen zu dem Gehalt und zur Konzentration des überwiegenden Teils der Elemente von der periodischen Tabelle.

Klíčová slova: tuhá paliva, vedlejší energetické produkty, ICP-OES, software, screeningové měření.

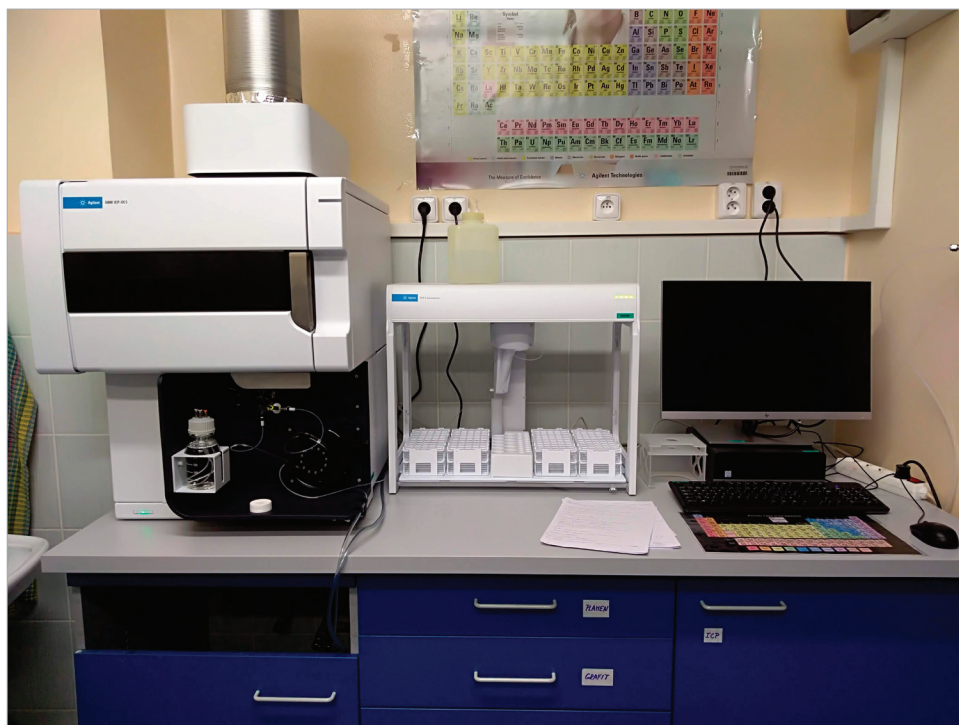
Keywords: solid fuels, energy by-products, ICP-OES, software, screening measurement.

1 Úvod

Tuhá paliva, jako jsou uhlí, biopaliva a tuhá alternativní paliva, se obvykle charakterizují svými technologickými vlastnostmi jako je obsah vody, obsah popelovin, obsah spalitelné části, spalné teplo, výhřevnost apod. Popílky, strusky a další vedlejší energetické produkty jsou též charakterizovány obsahem hlavních složek ve formě oxidů. Tyto základní charakteristiky jsou důležité především z technologického hlediska a slouží k nastavení parametrů spalovacího procesu, popř. určují další možné využití vedlejších energetických produktů.

Krom těchto základních informací se zjišťují také další ukazatele, které jsou důležité pro environmentální účely či ke sledování obsahu různých využitelných prvků a hmotnostních toků v průběhu celého procesu. Mezi těmito ukazateli je především obsah mikro a makro prvků, které mohou být nejen příčinou environmentálních rizik, ale i zdrojem průmyslově využitelných kovů. Tyto prvky je možno analyzovat několika metodami a jednou z nich je optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES).

Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES) se využívá ke stanovení prvků ve vodných vzorcích nebo vzorcích převedených do roztoku extrakcí či mineralizací [1]. Jsou rovněž popsány matricové efekty a interference mezi jednotlivými stanovovanými prvky a možnosti jejich identifikace a odstranění [2]. Jsou též vypracovány srovnávací práce mezi obdobnými technikami, tj. klasickou technikou absorpční spektrometrie (AAS) s plamenovou či elektrotermickou atomizací, hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) a metodou ICP-OES. [3] V citovaném článku jsou popsány principy jednotlivých metod, jejich hlavní přednosti a nevýhody, rozdíly v matricových efektech, interferencích mezi jednotlivými prvky, a jsou zde porovnávány i rozdíly ve výkonových parametrech jako je preciznost, správnost, citlivost, meze detekce a v neposlední řadě i rozdíly v cenách přístrojů a nákladech na jednotlivá měření. Co se týče cen přístrojů, lze považovat za srovnatelné ceny ICP-OES a AAS s ohledem na to, že pro komplexní analýzu vzorků je u metod AAS třeba počítat s použitím více technik atomizace, což znamená zakoupení více přístrojů či překonfigurování jednoho přístroje při změně analytu, zatímco pro využití techniky



Obr. 1: ICP- OES - Agilent 5800, automatický podavač SPS 4 a PC jednotka.

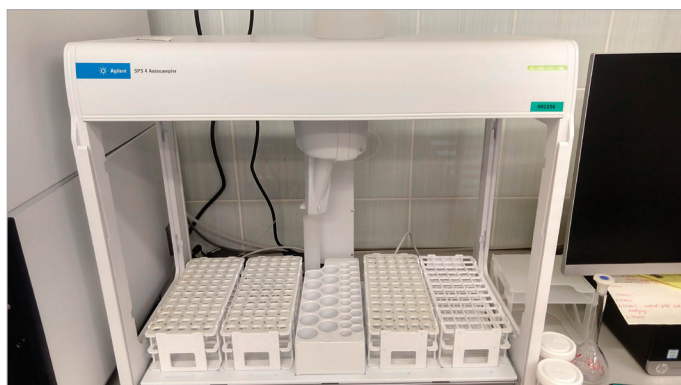
ICP-OES stačí jeden přístroj. Naproti tomu je cena za ICP-MS dvojnásobně vyšší. Provozní náklady pro metodu AAS zahrnují ceny za spotřební vybavení – grafitové trubice, katodové lampy pro každý stanovovaný kov a v neposlední řadě těž technické plyny. Naproti tomu je v obou metodách využívajících indukčně vázanou plazmu (ICP-OES i ICP-MS) hlavním spotřebním materiálem argon, který je využíván pro udržování plazmy, zmlžování a transport vzorku ve formě aerosolu do plazmatu. Náklady na spotřební materiál pro techniku ICP-MS jsou pak o něco vyšší než pro techniku ICP-OES.

Důležitým parametrem je pak čas analýzy, kdy u techniky ICP-MS lze stanovit všechny prvky během 2 až 6 minut, ICP-OES pak stanovuje simultánně jednotky až desítky prvků zhruba za minutu, zatímco techniky AAS jsou techniky sekvencí a stanovují tak jednotlivé prvky, kdy délka analýzy jednoho prvku zabere jednotky až desítky sekund, a navíc potřeba překonfigurování přístroje zabere další čas v řádu minut v závislosti na rozsahu změn konfigurace. Velmi důležitým parametrem je lineární dynamický rozsah metody, kde metody

AAS jsou schopny zahrnout lineární rozsah dva až tři řády, metody ICP pak pracují v lineárním rozsahu pěti až osmi řádů. Přesnost měření pak záleží u všech metod na sledovaném prvku, koncentraci a matricových efektech, nicméně pohybuje se u všech metod od 0,1-5 %. Jsou vypracovány též práce zabývající se stanovením elementárního složení uhelných vzorků po mineralizaci vzorku v mikrovlnné peci [4,5], kde jsou porovnávány metody mineralizace ve směsi $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ a $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{HF}_4$, kdy ve směsi bez HF nebyly kvantitativně rozloženy některé prvky (V, Cr, Ni, Ga, Sr a Ba), popřípadě jsou porovnávány též další parametry mikrovlnného rozkladu [5], jako je použité množství vzorku či nastavený výkon mikrovlnné pece.

2 Princip a popis metody ICP-OES

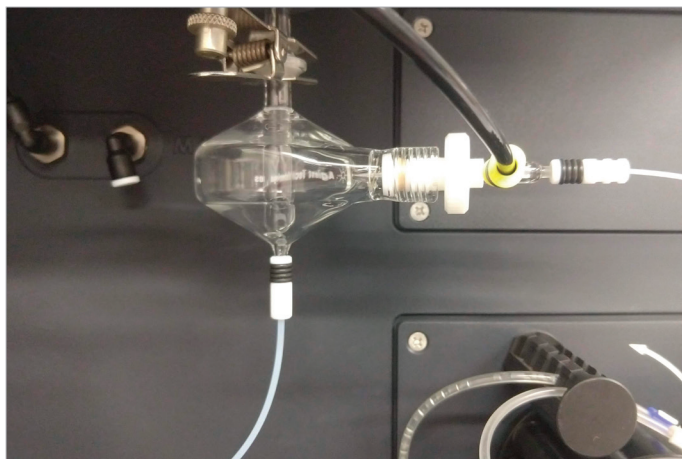
Pro účely zjišťování koncentrace mikro a makro prvků v tuhých palivech a vedlejších energetických produktech byla zvolena metoda optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES). Do akreditované zkušební laboratoře byl



Obr. 2: Automatický podavač vzorků SPS 4.



Obr. 3: Peristaltická pumpa s pěti pozicemi.



Obr. 4: Mlžná komora s nebulizérem.

pořízen přístroj Agilent 5800 VDV od společnosti HPST, s.r.o. Principem metody je kvantifikace záření emitovaného atomy jednotlivých prvků. Atomy, jejichž elektrony jsou s využitím externího zdroje energie (argonového plazmatu o teplotě až 10 000 K) excitovány do vyšších energetických hladin, uvolňují při návratu svých elektronů do základního (tedy stabilního) stavu získanou energii v podobě záření, jehož vlnová délka je specifická pro daný prvek. Toto emitované záření (světlo) je vedeno do polychromátoru, kde dochází k jeho rozkladu podle vlnových délek. Fotony tohoto rozloženého záření poté dopadají na citlivý plošný polovodičový detektor (CCD), který intenzitu

dopadajícího záření převádí na elektrický signál, který odpovídá koncentraci daného prvku ve vzorku. Detektor je kvůli minimalizaci šumu chlazen na $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ a je schopen měřit intenzitu záření v rozsahu 167-785 nm. Koncentrace daného prvku (analytu) je úměrná intenzitě záření na vlnové délce specifické pro každý prvek.

Před samotnou analýzou je nutné vzorky tuhého paliva a energetických produktů mineralizovat (rozložit). K tomu se obvykle používají koncentrované kyseliny a oxidační činidla, jako jsou kyselina chlorovodíková, kyselina fluorovodíková, kyselina dusičná, peroxid vodíku nebo jejich směsi (jako lučavka královská, která je směsí koncentrované kyseliny dusičné a chlorovodíkové). Pro mineralizaci je možno s výhodou využít prostředí vysokého tlaku v uzavřených nádobkách mikrovlnného rozkladného zařízení, kdy je možné dosahovat výrazně vyšších teplot varu, a tedy i teplot reakcí. Proces rozkladu vzorků tak lze v mikrovlnném zařízení výrazně urychlit.

Podavač vzorků SPS 4 (obrázek č. 2) slouží pro automatizovaný transport mineralizovaných vzorků (tedy vzorků převedených do čiré kapalně fáze) do nebulizéru (zmlžovače - obrázek č. 4). Nasávání kapalného vzorku je zajištěno peristaltickou pumpou (obrázek č. 3). Pomocí nebulizéru (ve kterém dochází ke smíšení proudu kapalného vzorku s proudem plynného argonu) je v mlžné komoře vzorek převeden do formy jemného aerosolu. Pro zvýšení stability měření hodně zasolených vzorků je používán zvlhčovač argonu (obrázek č. 5). V mlžné komoře dochází k oddělení větších kapek aerosolu od těch



Obr. 5: Zvlhčovač argonového plynu.



Obr. 6: Hořák s cívkou a vstupy do optiky.

jemných. Větší kapénky zkondenzují a jsou odvedeny peristaltickou pumpou do odpadní nádoby. Zbytek jemného aerosolu proudí trubicí plazmové hlavice do argonového indukčně buzeného plazmatu (obrázek č. 6).

Plazmová hlavice (lidově řečeno hořák) se skládá ze tří soustředných skleněných trubic. Mezi krajními trubicemi protéká plynný argon chránící trubice před roztavením a vnitřním kanálem je vnášen v proudy argonu vzorek do plazmatu. Kolem „hořáku“ se nachází cívka, která společně s vysokofrekvenčním generátorem dodává vysokou energii potřebnou k vykonání ionizační práce. Na začátku vytvořená jiskra iniciuje vznik argonového plazmatu, který je udržován přechodem energie z cívky do argonového plynu. V plazmatu ICP-OES dochází k odpaření rozpouštědla vzorku, disociaci molekul, atomizaci a excitaci valenčních elektronů a následné emisi světelné energie.

Optický systém přístroje umožňuje axiální (citlivé) a radiální (robustní) pozorování plazmy z hořáku. Optika přístroje je konstantně udržována při teplotě 35 °C, čímž je zajištěna dlouhodobá stabilita signálu a velmi nízké detekční limity jednotlivých prvků.

3 Software přístroje ICP – OES

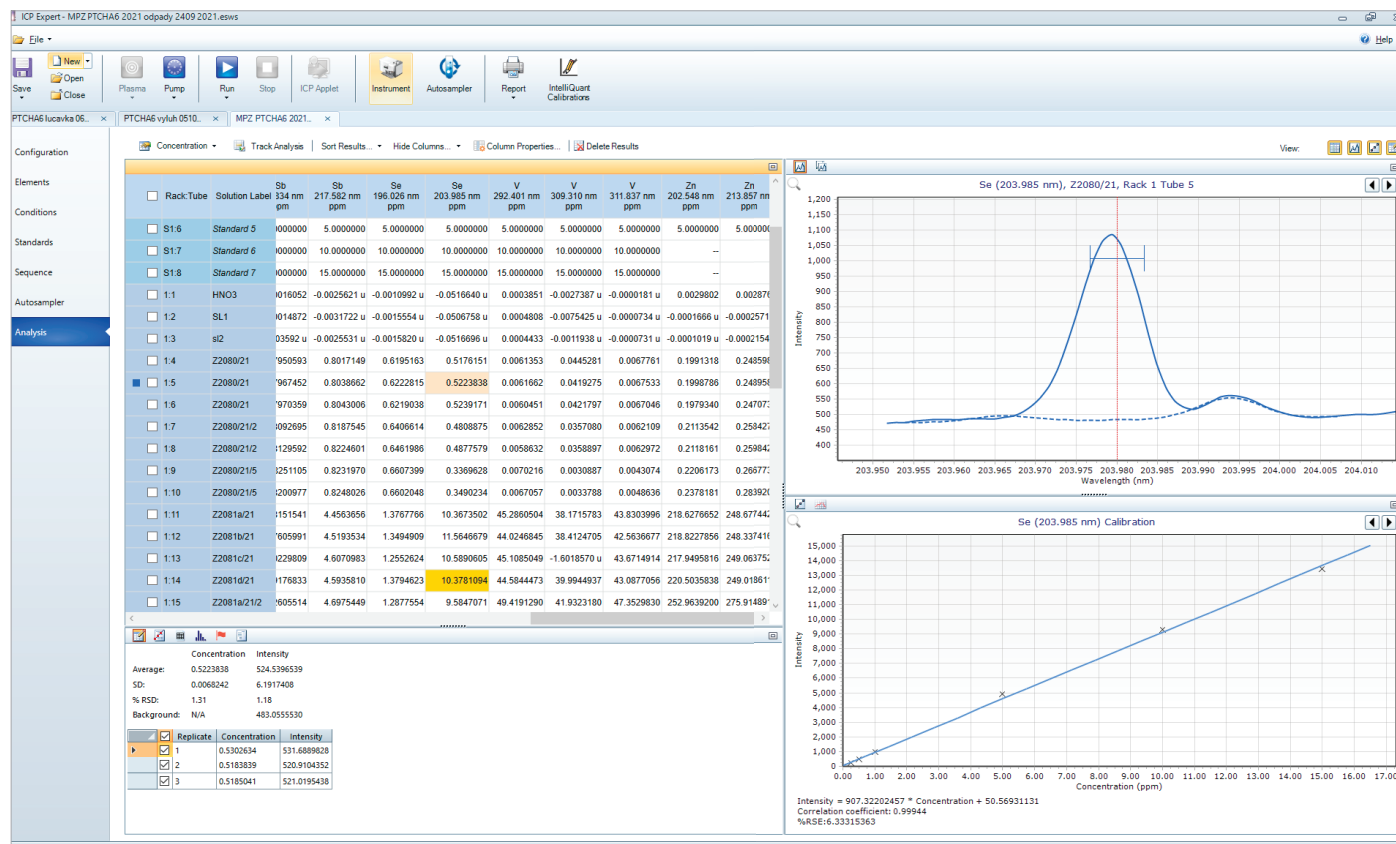
Ovládací software ICP Expert je komplexní ovládací rozhraní, které umožňuje celkovou kontrolu nad nastavením jednotlivých parametrů systému, tak i nastavení worksheetů pro provedení kalibrace a měření sérií vzorků. Software též umožňuje snadnou kvantifikaci jednotlivých stanovovaných prvků s ohledem na rozsah kalibrace, odezvy a možné interference.

Pro rychlou, přesnou, jednoduchou a plně automatickou korekci pozadí je možno použít metodu FBC (Fitted Background Correction). Tato metoda využívá pokročilé matematické algoritmy, které modelují průběh signálu pozadí pod píkem daného analytu. Proto je možné tuto korekci používat jak u jednoduchých, tak u složitých matic. V ICP Expert se jen na listě Conditions zvolí jako Background Correction funkce „Fitted“ a software přístroje vše vyhodnotí, aniž by obsluha přístroje musela hledat vhodné body pro proložení křivky pozadí daného spektra. Na obrázku č. 7 je příklad vyhodnocení průběhu signálu s proložením možné interference.

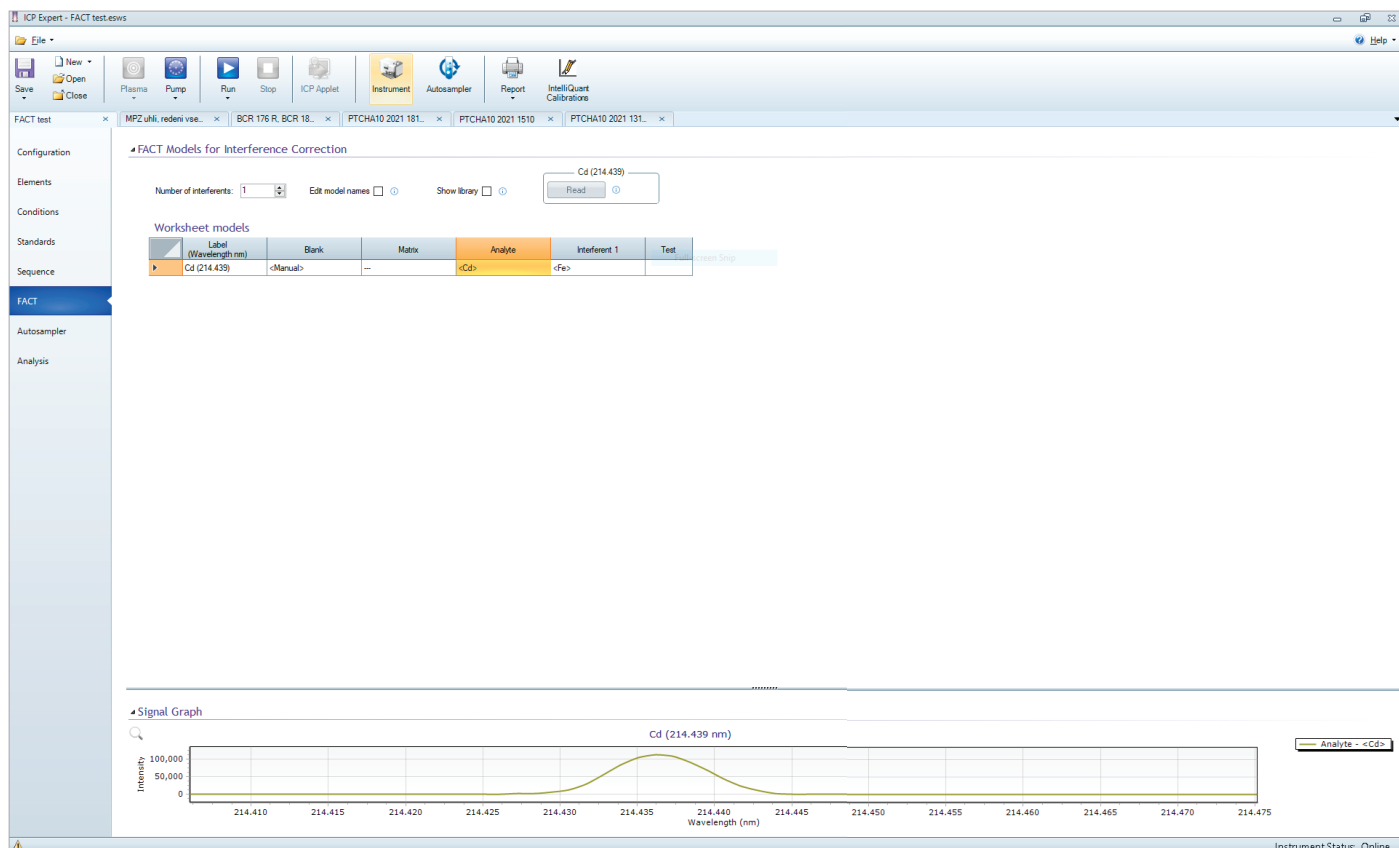
Pro korekci spektrálních interferencí je možno použít funkci FACT (obrázek č. 8). Tato funkce využívá složité matematické modely, kdy dochází k rozložení analytického signálu od složeného spektra. Dochází tak ke korekci překrývajících se píků v blízkosti emisní čáry měřeného analytu. To v praxi znamená, že se změří čistý roztok blanku, roztok čistého analytu a roztok čistého interferujícího prvku, kdy je zaznamenán a uložen matematický popis těchto píků. Velkou výhodou této metody pro vyhodnocování prvkového složení je, že funkce FACT je koncentračně nezávislá a proto mohou být interferenční modely využívány opakovaně. Pro jeden analyzovaný prvek je možno použít až sedm interferenčních modelů. Metoda se nejběžněji využívá u složitých matic a při analýze drahých kovů.

4 IntelliQuant – Screening vzorků

Přístroj a jeho ovládací software umožňuje využití programu IntelliQuant k provedení tzv. semikvantitativní analýzy. Tato analýza probíhá ve stejném časovém horizontu jako analýza kvantitativní, ale poskytuje rozšířené informace o celkovém



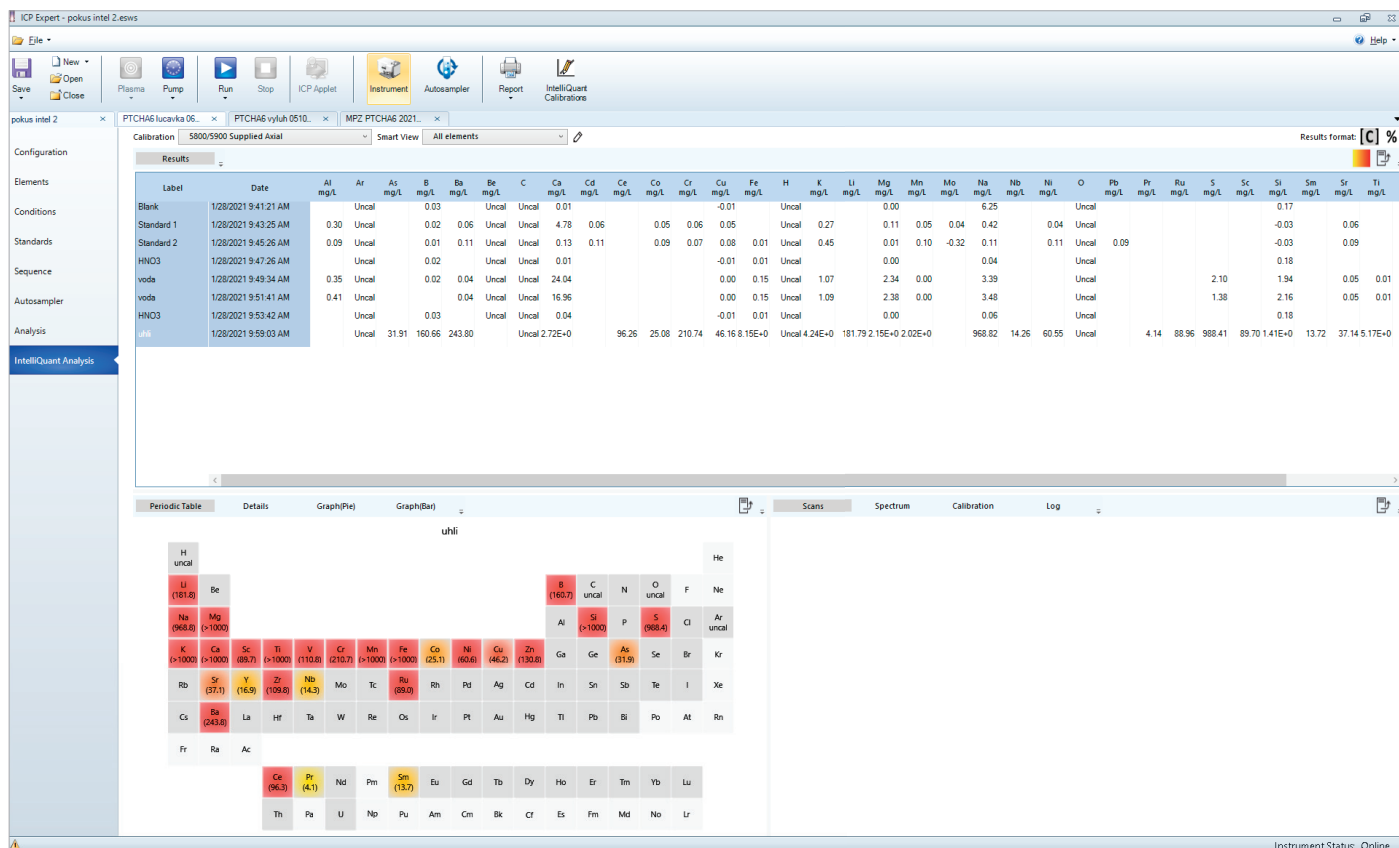
Obr. 7: Naměřené spektrum s korekcí pozadí pomocí funkce „Fitted“.



Obr. 8: Funkce FACT.

prvkovém složení vzorku. Jedná se tedy o užitečný nástroj, který umožňuje před samotnou kvantitativní analýzou určit nejdůležitější anorganické složky vzorku a poukázat na při-

padné další zájmové prvky ve vzorku. Jedná se tak o celkovou kvalitativní analýzu. Funkce IntelliQuant pak na základě intenzity emitovaného záření po excitaci v indukované plazmě určí



Obr. 9: Screeningové měření pomocí funkce IntelliQuant.

koncentrační úrovně sledovaných prvků. Tato informace pak může být využita pro nastavení přístroje, a to jak pro výběr vhodných emisních čar bez interferencí, k volbě vhodných ředících faktorů či ke stanovení potřebných kalibračních rozmezí pro každý sledovaný prvek.

S funkcí IntelliQuant je vzorek měřen ve spektru od 167-785 nm, kdy v grafu jsou poté zaznamenány intenzity jednotlivých prvků. Naměřené koncentrace prvků lze také zobrazit v periodické tabulce, kde jsou barevně rozděleny podle koncentračních úrovní. Výhodou metody je plná automatizace, kdy nemusí být použit kalibrační roztok pro vytvoření kalibrační řady, jelikož veškeré informace o nastavení přístroje jsou uloženy v softwaru přístroje. Metoda umožňuje sledovat až 70 prvků z periodické tabulky.

V programu IntelliQuant je možno využít funkce Smart Views, kdy je uživatel schopný nastavovat koncentrační úrovně a filtrovat data dle své potřeby, a tím tak minimalizovat nepřehlednost výstupních dat. V praxi to například znamená, že uživatel je schopný nastavit koncentrační limit daného prvku a v sérii měřených vzorků vyfiltrovat ty, které se vyskytují ve vyšších koncentracích. Tímto postupem je možno kontrolovat správnost rozkladných procesů, čistotu materiálů a vhodnou koncentraci chemikálií při titračních metodách.

5 Závěr

V současné době dochází v Akreditované zkušební laboratoři VÚHU a.s. k zavádění metody ICP-OES pro analýzy širokého spektra vzorků od prostých vzorků odpadních, povrchových či důlních vod, až po vzorky vzniklé mineralizací odpadů, hornin, tuhých paliv či energetických produktů z pevných paliv. Tento proces zahrnuje validaci metod pro jednotlivé kovy s ohledem na přípravu vzorků, způsob jejich mineralizace za použití dostupných certifikovaných referenčních materiálů. Při validaci je nutné zhodnotit možné vlivy různých způsobů úpravy vzorku na výsledky, matricové vlivy a možné interference. Při validaci se pak získávají výkonnostní parametry metody, tj. rozsah použitelnosti, meze stanovitelnosti, nejistoty atd. Před akreditací metody je pak nutné též projít různými mezilaboratorními porovnávacími zkouškami, a to především s využitím komerčních nabídek mezilaboratorních porovnávacích testů od akreditovaných poskytovatelů. Při neexistenci komerčně dostupných testů lze provést po dohodě dvou a více laboratoří přímý porovnávací test, vyhodnocený podle předem zadaných kritérií nezávislým subjektem.

Literatura

- [1] OLESIK, J.W.: Elemental analysis using ICP-OES and ICP/MS, *Analytical Chemistry* 1991 63 (1), 12A-21A.
- [2] OLESIK, J.W., WILLIAMSEN, E.J.: Easily and Non-easily Ionizable Element Matrix Effects in Inductively Coupled Plasma Optical Spectrometry. *Applied Spectroscopy*. 1989;43(7):1223-1232.
- [3] TYLER, G.: ICP-OES, ICP-MS and AAS Techniques Compared, ICP optical emission spectroscopy, Technical note 5, Jobin Yvon Horiba, dostupné online <https://www.researchgate.net/profile/Olatunji-Sunday/post/Atomic-Absorption-Spectroscopy-vs-ICP-MS/attachment>

nt/59d654f379197b80779ac4c1/AS%3A523326150725632%401501782085752/download/ICP-OES__ICP-MS_and_AAS_Techniques_Compared.pdf

- [4] WANG, J., NAKAZATO, T., SAKANISHI, K., YAMADA, O., TAO, H., SAITO, I.: Microwave digestion with HNO₃/H₂O₂ mixture at high temperatures for determination of trace elements in coal by ICP-OES and ICP-MS, *Analytica chimica acta*, vol 514, Issue 1, Elsevier 2004, p. 115-124.
- [5] LOW, F., ZHANG, L.: Microwave digestion for the quantification of inorganic elements in coal and coal ash using ICP-OES, *Talanta*, vol. 101, Elsevier 2012, p. 346-352.