

Marek Kozak

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

Technika ablacji laserowej połączona ze spektrometrią mas plazmy indukcyjnie sprzężonej (LA ICP MS) i możliwości jej wykorzystania w analizie produktów naftowych

W artykule zwrócono uwagę na możliwości wykorzystania połączenia techniki próbkowania z zastosowaniem ablacji laserowej (LA) oraz techniki spektrometrii mas plazmy indukcyjnie sprzężonej (ICP MS) do analizy pierwiastkowej ropy naftowej i produktów jej przetwarzania. W sposób ogólny opisano obie techniki oraz zwrócono uwagę na ograniczenia próbkowania laserowego. Przybliżono wybrane z literatury sposoby oznaczania pierwiastków techniką LA ICP MS w ciekłych produktach naftowych i dokonano charakterystyki zastosowanych sposobów przygotowania próbki do etapu analizy.

Słowa kluczowe: ablacja laserowa, spektrometria mas plazmy indukcyjnie sprzężonej, produkty naftowe, oznaczanie pierwiastków.

Laser ablation inductively coupled with plasma mass spectrometry (LA ICP MS) technique and the possibilities of its application in the analysis of petroleum products

The article is focused on the possibilities of employing the combination of sampling technique based on laser ablation (LA) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP MS) technique for the elemental analysis of crude oil and products of its processing. The techniques have been generally described and limitations of the laser sampling have been noted. Ways of determination of elements in liquid petroleum products using LA ICP MS technique were selected from the literature and have been presented and the ways of sample preparation for the stage of analysis have been characterized.

Key words: laser ablation, inductively coupled plasma mass spectrometry, petroleum products, determination of elements.

Wprowadzenie

Ablacja laserowa (LA – *Laser Ablation*) jest jedną z najbardziej nowoczesnych metod próbkowania substancji stałych krótkimi impulsami laserowymi o dużej mocy. Promieniowanie elektromagnetyczne lasera oddziałujące na próbkę wywołuje szereg procesów fizykochemicznych, które w konsekwencji prowadzą do wytworzenia układu składającego się z gazu nośnego i rozproszonych w nim cząstek badanego materiału. W analizie instrumentalnej ablację

laserową bardzo często łączy się z technikami bazującymi na wykorzystaniu plazmy indukcyjnie sprzężonej. Plazma może więc być przyczyną wzbudzenia atomów w technice ICP OES (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*) lub źródłem jonów w spektrometrii ICP MS (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*). Ablacja laserowa w połączeniu ze spektrometrią mas plazmy indukcyjnie sprzężonej (LA ICP MS) stanowi technikę łączoną,

umożliwiająca określenie składu ilościowego i jakościowego próbek prawie wszystkich materiałów w fazie stałej, zazwyczaj bez specjalnego przygotowania próbki. Ponadto charakteryzuje się ona dużą czułością i gwarantuje uzyskanie bardzo niskich poziomów wykrywalności pierwiastków.

Pierwsze prace dotyczące wykorzystania ablacji laserowej w połączeniu z techniką ICP MS odnotowano w 1985 roku, a pierwszy handlowo dostępny aparat, umożliwiający wykorzystanie tej techniki w chemii analitycznej, pojawił się w 1990 roku [14]. Światło lasera można skupić na bardzo małej powierzchni, co daje możliwość mikropróbkowania badanego materiału. Mikropróbkowanie techniką LA ICP MS, ze względu na bardzo małe uszkodzenia powierzchni badanych próbek, znajduje zastosowanie – między innymi – w określeniu składu jakościowego lub ilościowego różnego rodzaju przedmiotów o dużej wartości (np. eksponatów muzealnych). Z tego względu połączenie LA z ICP MS można określić mianem techniki nieniszczącej. Ponadto,

stosując LA ICP MS, uzyskuje się bardzo cenne informacje o rozmieszczeniu wybranych pierwiastków na powierzchni oraz w głębi ciała stałego.

Ablacja laserowa w porównaniu z klasycznymi technikami przygotowania próbki do etapu analizy posiada wiele zalet. Sporządzenie próbek stałych do analizy przy użyciu techniki ICP MS/OES wymaga najczęściej przeprowadzenia oznaczanych pierwiastków do roztworu poprzez roztwarzanie lub mineralizację z zastosowaniem odpowiedniego kwasu lub kwasów. Tego typu postępowanie wiąże się najczęściej z pewnymi zagrożeniami, wynikającymi z możliwości zanieczyszczenia próbki czy wystąpienia strat analitów lotnych.

Połączenie ablacji laserowej z techniką ICP MS daje szanse szerokiego zakresu wykorzystania tej metody w analizie stałych próbek środowiskowych, archeologicznych, geologicznych, sądowych oraz materiałów półprzewodnikowych. Stwarza również możliwości analizy produktów naftowych.

Aparatura

Lasery

Określenie „laser” jest akronimem pochodzącym od angielskich słów: *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation* i oznacza wzmocnienie światła poprzez emisję wymuszoną. Wszystkie lasery składają się z ośrodka czynnego i układu pompującego. Układem pompującym nazywa się urządzenie dostarczające energii niezbędnej do wzbudzenia ośrodka czynnego lub wzmocnienia światła. Ośrodek czynny ma za zadanie wyemitować promieniowanie na skutek przejścia wymuszonego, zachodzącego pomiędzy dwoma stanami energetycznymi. Cechą charakterystyczną promieniowania laserowego jest: bardzo mała rozbieżność wiązki i niewielka szerokość linii spektralnej, duża spójność oraz gęstość mocy [20].

Lasery można podzielić w zależności od:

- mocy;
- sposobu pracy:
 - lasery pracy ciągłej, emitujące promieniowanie o stałym natężeniu,
 - lasery impulsowe, wytwarzające impulsy światła;
- widma promieniowania, jakie jest wytwarzane przez laser:
 - z zakresu podczerwieni,
 - z zakresu widzialnego,
 - z zakresu nadfioletu;
- ośrodka czynnego:
 - lasery gazowe – helowo-neonowy (najczęściej wykorzystywane długości fali: 632,8 nm, 1,15 μm lub 3,39 μm), argonowy (458 nm, 488 nm oraz 514,5 nm), azotowy (337,1 nm), kryptonowy (647,1 nm oraz

676,4 nm), na ditlenku węgla (CO₂, 10,6 μm), na tlenku węgla, tlenowo-jodowy,

- lasery barwnikowe – wykorzystujące roztwory różnych związków chemicznych (np. kumaryny 1, rodami-ny 6G, oksazyny 1 i innych),
- lasery na bazie ciała stałego – rubinowy (694,3 nm), neodymowy na szkle (1,062 μm lub 1,054 μm), neodymowy na YAG-u (Nd:YAG, 1,064 μm lub 1,32 μm), erbowy na YAG-u (Er:YAG, 1645 nm), tulowy na YAG-u (Tm:YAG, 2015 nm), holmowy na YAG-u (Ho:YAG, 2090 nm), tytanowy na szafirze (Ti:Al₂O₃, 650÷1100 nm),
- lasery półprzewodnikowe – złączowe oraz bezzłączowe (lasery kaskadowe),
- lasery na swobodnych elektronach.

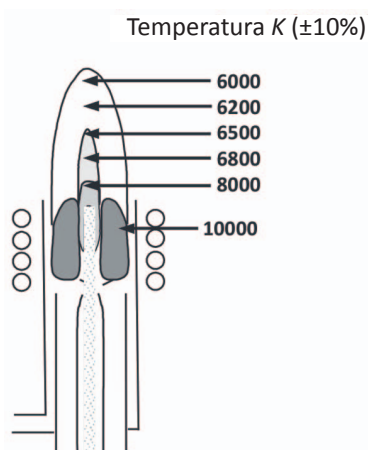
Plazma indukcyjnie sprzężona

Plazma indukcyjnie sprzężona (ICP) jest stosowana jako źródło wzbudzenia atomów w spektrometrii OES oraz źródło jonów spektrometrii MS. Do wytworzenia plazmy stosuje się strumień argonu, który przepływa wewnątrz cewki zasilanej prądem o wysokiej częstotliwości. W spektrometrach ICP OES stosuje się generatory pracujące z częstotliwością 40,68 MHz lub 27,12 MHz, natomiast w spektrometrach ICP MS – jedynie z częstotliwością 27,12 MHz. Należy stwierdzić, że nie ma znaczących różnic dających przewagę jednego generatora nad drugim. Jednak godnym uwagi jest fakt, że generatory 40,68 MHz zapewniają dobrą odporność i stabilne warunki pomiarowe przy mniejszej mocy niż ge-

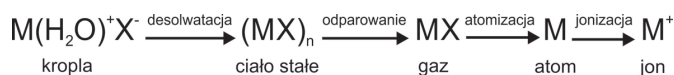
neratory 27,12 MHz. W optycznej spektrometrii emisyjnej plazmy indukcyjnie sprzężonej uzyskuje się dzięki temu obniżenie poziomu promieniowania ciągłego tworzącego tło (zmniejszenie wartości BEC – *Background Equivalent Concentration*) oraz wzrost stabilności tła. W technice ICP MS zastosowanie generatora 40,68 MHz, w stosunku do generatora 27,12 MHz, prowadzi do pogorszenia granic wykrywalności i precyzji, zwiększenia liczby jonów dwudodatnich oraz jonów tlenkowych [13].

W spektrometrach ICP stosuje się generatory dwóch typów: generatory stabilizowane piezoelektrycznie oraz generatory ze sprzężeniem zwrotnym (*free running generators*). W przypadku generatorów ze sprzężeniem zwrotnym, częstotliwość ich pracy jest regulowana przez odpowiedni obwód elektryczny. Oznacza to, że można kompensować w większym stopniu zmiany częstotliwości spowodowane przez wprowadzanie do plazmy np. lotnych rozpuszczalników organicznych.

Zastosowanie argonowej plazmy sprzężonej indukcyjnie pozwala na uzyskanie temperatury nawet 10 000 K. Tworzenie wolnych atomów i jonów zachodzi w obszarze plazmy o temperaturze 6000÷8000 K, w którym wprowadzona do plazmy próbka przebywa przez około 2 ms. W tych warunkach procesy desolwatacji i odparowania przebiegają w zasadzie całkowicie, a efektywność atomizacji jest dość duża [9]. Na rysunku 1 przedstawiono rozkład temperatur w obszarze płomienia plazmy indukcyjnie sprzężonej, natomiast na rysunku 2 – procesy zachodzące w plazmie ICP podczas wprowadzania próbki w postaci rozproszonej cieczy w argonie.



Rys. 1. Rozkład temperatur w obszarze płomienia argonowej plazmy indukcyjnie sprzężonej



Rys. 2. Mechanizm atomizacji w plazmie indukcyjnie sprzężonej ICP

Spektrometry ICP MS

W spektrometrii mas plazmę indukcyjnie sprzężoną wykorzystuje się do wytworzenia z badanej próbki dodatkowo naładowanych jonów (M^+), które następnie trafiają do analizatora mas. W tej części spektrometru jony rozdzielane są według wartości stosunku masy do ładunku (m/z) oraz wyznacza się masy poszczególnych jonów. Do rozdzielania jonów wykorzystuje się pole elektryczne i magnetyczne lub pomiar czasu przelotu.

Najczęściej wykorzystywanymi analizatorami w spektrometrach ICP MS są:

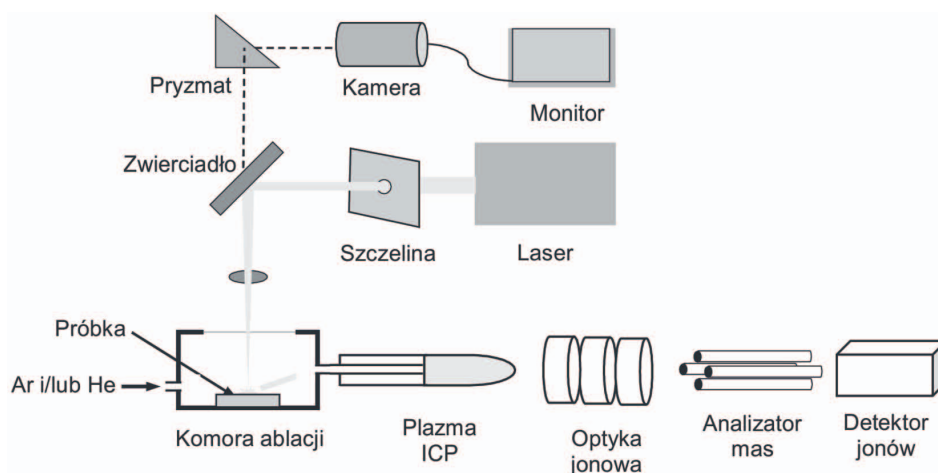
- 1. Analizatory kwadropulowe (Q – *Quadrupole*)**

Spektrometry z analizatorem kwadropulowym stanowią obecnie około 90% wszystkich używanych spektrometrów ICP MS. Analizatory kwadropulowe składają się z 4 elektrod w kształcie prętów o przekroju hiperbolicznym lub kołowym o długości 15÷25 cm. Naprzeciwległe pręty są ze sobą połączone elektrycznie i przyłożone jest do nich napięcie, które stanowi sumę napięcia stałego i zmiennego. W tak utworzonym polu elektromagnetycznym tylko jony o odpowiednim stosunku masy do ładunku (m/z) poruszają się po torze równoległym do osi prętów, natomiast pozostałe ulegają rozproszeniu i nie przechodzą przez analizator do detektora. Przez odpowiednie zmiany napięcia stałego lub zmiennego, a także częstotliwości napięcia przyłączonego do prętów można ustawić analizator tak, aby przepuszczał tylko jony o określonym zakresie stosunku masy do ładunku.
- 2. Sektorowe analizatory mas (SF – *Sector Field*)**

Spektrometry ICP SFMS łączą w sobie dwa analizatory: magnetyczny i elektrostatyczny w dowolnej konfiguracji i tworzą układ o podwójnym ogniskowaniu (DF – *Double Focussing*). Dzięki połączeniu obu analizatorów w jednym instrumencie możliwe jest uzyskanie zdolności rozdzielczej do około 10 000. Odpowiednią zdolność rozdzielczą otrzymuje się przez zwężenie szczelin wejściowych i wyjściowych znajdujących się odpowiednio przed analizatorem mas i za nim. Należy jednak podkreślić, że wysoka zdolność rozdzielcza pociąga za sobą obniżenie czułości oznaczania. Dla spektrometru ICP SFMS pracującego ze zdolnością rozdzielczą 400 uzyskuje się transmitancję jonów równą 100%, natomiast przy zdolności rozdzielczej 10 000 transmitancja zmniejsza się do około 2%.
- 3. Analizatory czasu przelotu (TOF – *Time of Flight*)**

W analizatorach czasu przelotu rozdzielanie jonów o różnych masach odbywa się na podstawie pomiaru czasu dotarcia do detektora jonów przyspieszonych w polu elektrycznym za pomocą różnicy potencjałów – tak, aby miały jednakową energię kinetyczną. Jony o różnych stosunkach masy do ładunku docierają do detektora w różnym czasie.

Ablacja laserowa próbek stałych do plazmy indukcyjnie sprzężonej



Rys. 3. Schemat połączenia ablacji laserowej (LA) ze spektrometrem mas plazmy indukcyjnie sprzężonej (ICP MS).
Opracowanie własne na podstawie [15]

Schemat połączenia ablacji laserowej ze spektrometrem ICP MS przedstawiono na rysunku 3.

W układzie tym materiał umieszczony w komorze do ablacji poddawany jest oddziaływaniu promieniowania laserowego. Do komory dostarcza się gaz nośny, którym najczęściej jest argon lub hel. W wyniku oddziaływania promieniowania lasera na próbkę zachodzi szereg procesów fizykochemicznych, określanymi mianem ablacji laserowej, prowadzących do przeniesienia cząstek pochodzących z materiału próbki do gazu nośnego [14]. Wiązka promieniowania lasera skupiona na powierzchni ciała stałego, tworzącego „plamkę” o średnicy od 5 do 100 μm , powoduje penetrację materiału do głębokości około 1 μm . Do plazmy transportowane są drobiny o średnicy z zakresu od 2 nm do 5 μm [1]. Pary i drobiny o średnicy mniejszej niż 2 nm mogą zostać zaadsorbowane na powierzchni komory do ablacji lub na ścianach przewodu łączącego ją ze spektrometrem. Dro-

biny o średnicy większej niż 5 μm opadają pod wpływem siły grawitacji i rzadko docierają do plazmy [1, 3]. Ponadto Knight i inni [8] stwierdzają, że drobiny o rozmiarze 3÷7 μm nie ulegają całkowitemu rozkładowi w plazmie ICP, która w przypadku stosowania techniki z detekcją mas ma doprowadzić do wytworzenia jonów M^+ .

Ablacja laserowa może zachodzić według dwóch mechanizmów: termicznego i nietermicznego. Mechanizm termiczny występuje, gdy energia promieniowania laserowego jest w pierwszej kolejności przekształcana w energię kinetyczną elektronów, które przekazują następnie energię atomom, co w konsekwencji prowadzi do stopienia ciała stałego i jego parowania. Z mechanizmem nietermicznym mamy do czynienia, gdy energia promieniowania laserowego jest większa niż energia wiązań w badanym materiale. Promieniowanie elektromagnetyczne lasera powoduje uwolnienie atomów i jonów bez towarzyszących efektów termicznych [10, 11].

Ograniczenia techniki LA ICP

Na przebieg ablacji laserowej istotny wpływ ma charakter i skład chemiczny badanego materiału. Uzyskanie ilościowych wyników oznaczania, z wykorzystaniem próbkowania techniką LA, możliwe jest w sytuacji, gdy dostępne są wzorce o matrycy zgodnej z matrycą analizowanych próbek stałych [14]. Najbardziej niekorzystnym zjawiskiem związanym z oznaczaniem pierwiastków techniką LA ICP MS jest efekt polegający na zmianie składu próbki wprowadzanej do układu pomiarowego w stosunku do jej składu pierwotnego, określane jako „frakcjonowanie”. Efekt ten odnosi się do szeregu procesów zachodzących podczas:

- przekazywania energii promieniowania lasera materiałowi próbki i tworzenia drobin,

- zróżnicowania efektywności transportu w gazie nośnym poszczególnych drobin powstałych w wyniku ablacji,
- atomizacji/ionizacji w plazmie indukcyjnie sprzężonej.

Podstawowymi, opisanymi w literaturze, czynnikami wpływającymi na frakcjonowanie pierwiastków są temperatura topnienia i wrzenia związków chemicznych, w postaci których występuje oznaczany pierwiastek oraz prężność jego par, a także promień atomu i jonu [5, 7]. Pierwiastki występujące w związkach chemicznych o niższych temperaturach topnienia i wrzenia ulegają wzbogaceniu w fazie par, co w konsekwencji prowadzi do wzbogacenia powstałych w wyniku ablacji rozproszonych drobin w gazie nośnym [14].

Bardzo istotnym zagadnieniem dotyczącym możliwości zastosowania techniki LA ICP OES/MS do analizy ilościowej, związanym z uzależnieniem procesu ablacji od charakteru chemicznego i składu próbki, jest wzorcowanie oznaczeń. Otrzymanie ilościowych wyników oznaczeń w trakcie bezpośredniej analizy ciał stałych zależy nie tylko od zgodności matrycy próbki i wzorca (skład chemiczny), ale również od morfologii i geometrii powierzchni ciał stałych poddawanych ablacji [14]. Nie jest możliwe dobranie do każdej próbki odpowiedniego wzorca o identycznej matrycy.

Na zjawiska fizykochemiczne zachodzące w czasie ablacji laserowej próbek stałych zasadniczy wpływ ma czas trwania

impulsu laserowego. Wprowadzenie laserów femtosekundowych o impulsie trwającym od kilku do kilkudziesięciu femtosekund ($1 \text{ fs} - 10^{-15} \text{ s}$) pozwala na ograniczenie termicznego rozpraszania energii w stosunku do laserów nanosekundowych ($1 \text{ ns} - 10^{-9} \text{ s}$). Poprzez skrócenie czasu oddziaływania impulsu laserowego na powierzchnię ciała stałego uzyskuje się ograniczenie zjawiska frakcjonowania, co w konsekwencji prowadzi do zmniejszenia wpływu niedopasowania matrycy próbki do matrycy wzorca [14]. Znaczące ograniczenie efektu frakcjonowania można osiągnąć również poprzez zmniejszenie długości fali od zakresu IR do zakresu UV lub zwiększenie średnicy plamki promieniowania lasera działającego na powierzchnię próbki [4].

Strategia wzorcowania w LA ICP MS

Oznaczanie ilościowe pierwiastków z wykorzystaniem ablacji laserowej jest bardzo ważnym zagadnieniem ze względu na możliwości związane z wykorzystaniem mikropróbki laserowego. Należy podkreślić, że wzorcowanie ma kluczowe znaczenie dla dokładności analizy i przy braku możliwości doboru wzorca o matrycy zgodnej z matrycą

próbki narzuca poszukiwanie odpowiedniego podejścia do procesu wzorcowania. Russo i inni [17] podzielili strategie kalibracyjne na trzy podstawowe grupy, bazujące na:

- dopasowaniu matrycy wzorca do próbki,
- podwójnym systemie wprowadzania próbki,
- bezpośredniej ablacji cieczy.

Oznaczanie pierwiastków w ropie naftowej i przetworach naftowych

W literaturze dostępne są nieliczne przykłady wykorzystania techniki LA ICP MS do analizy produktów naftowych. Związane jest to przede wszystkim z trudnością analizowania techniką ablacji laserowej substancji w fazie ciekłej. W celu oznaczania pierwiastków w ropie naftowej i produktach jej przetwarzania techniką LA ICP MS opracowano odpowiednie procedury przygotowania próbek do analiz, które bazują na adsorpcji próbki na różnych materiałach lub wytworzeniu kserożelu. Znalaziono również przykład prowadzenia oznaczania bezpośrednio w cieczy umieszczonej w odpowiednim naczyniu do ablacji.

Analizę pierwiastkową ropy naftowej i przetworów naftowych z wykorzystaniem ablacji laserowej połączonej ze spektrometrem mas plazmy indukcyjnie sprzężonej prowadzano wykorzystując do adsorpcji próbek ciekłych celulozę lub płytki do chromatografii cienkowarstwowej (TLC – *Thin Layer Chromatography*). Boulyga i inni [2] oznaczali w ten sposób siarkę w przetworach naftowych, stosując metodę rozcieńczania izotopowego (ID – *Isotopic Dilution*). Próbkę wyjściową i próbki wzbogacone izotopowo (materiał odniesienia NIST 8553, $^{32}\text{S}/^{34}\text{S} = 21,87$) zaadsorbowano na celulozie i umieszczono w komorze do ablacji. W wyniku oznaczania siarki w oleju napędowym, certyfikowanym materiale odniesienia (BCR 107), uzyskano wynik $10,73 \pm 0,27$, zbliżony do wartości certyfikowanej $10,40 \pm 0,15 \text{ mg/kg}$. Analogiczne

podejście zastosowano w wielopierwiastkowej analizie ropy naftowej [6]. Do oznaczania pierwiastków wykorzystano wzorce izotopów w matrycy wodnej, które przeprowadzono w połączenia organiczne, stosując ekstrakcję w układzie ciecz–ciecz i keton izobutylo-metylowy. Dokładność wyników oznaczania tą metodą sprawdzano przez porównanie ich z wynikami uzyskanymi techniką ICP IDMS po uprzedniej mineralizacji próbek. Otrzymano porównywalne wyniki, jedynie precyzja metody z mineralizacją była nieco lepsza.

Vorapalawut i inni [19] opracowali metodę analizy wielopierwiastkowej próbek produktów naftowych techniką LA ICP SFMS z zastosowaniem płytek z żelazem krzemionkowym, powszechnie stosowanych w chromatografii cienkowarstwowej. Metodę zwalidowano z wykorzystaniem certyfikowanych materiałów odniesienia, olejów smarowych. Oznaczania przeprowadzono stosując wapń jako wzorec wewnętrzny. Uzyskano wyniki zgodne z wartościami certyfikowanymi, z wyjątkiem wyniku oznaczania srebra.

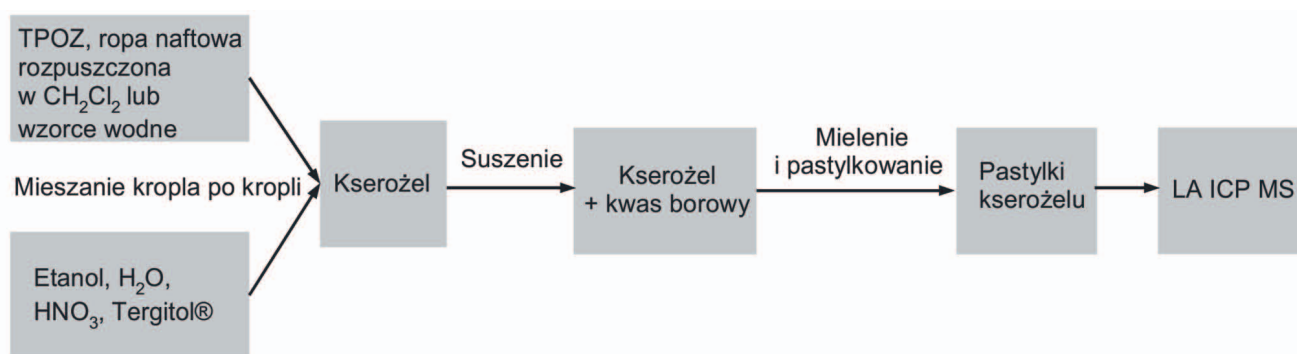
W ostatnich latach rozwinięto sposób przygotowania próbek do analizy z wykorzystaniem metody zoł–żel. Pozwala on na wytworzenie materiałów szklanych lub ceramicznych w wyniku ostrożnego suszenia żelu w temperaturze znacznie niższej niż w konwencjonalnych metodach ze stapianiem próbki z tropikiem. Ciało stałe wytworzone poprzez suszenie żelu w niskich temperaturach nosi nazwę kserożelu

i może stanowić charakteryzującą się wysoką jednorodnością matrycę w technice ablacji laserowej. Przykładem kserożelu są np. niektóre rodzaje silikażeli lub sucha żelatyna. Analizę próbek techniką LA ICP MS, bazującą na przygotowaniu kserożelu, zaproponowano w publikacji Vigera i współpracowników [18]. Martinez i inni [12] wykorzystali przygotowanie kserożelu do analizy produktów naftowych. Metoda zol–żel polega na powolnym odwadnianiu zolu, które prowadzi do jego przejścia w żel. Do przygotowania kserożelu, stosowanego jako matryca próbki, wykorzystuje się najczęściej n-propylen cyrkonu(IV) (TPOZ) lub tetraetoksylian (TEOS). Jeden z tych związków miesza się z kilkoma odczynnikami (etanol, woda, kwas azotowy oraz Tergitol®), w konsekwencji zachodzą dwa równoległe procesy: hydrolizy i kondensacji. W wyniku tych procesów powstaje żel, który suszy się w temperaturze od 100 do 500°C. Na rysunku 4 przedstawiono schematycznie procedurę przygotowania kserożelu do oznaczania pierwiastków techniką LA ICP MS.

Autorzy pracy sprawdzili poprawność opracowanej procedury przygotowania próbek do etapu analizy, wykorzy-

stując certyfikowane materiały odniesienia – ropę naftową. Oznaczano w nich nikiel, wanad oraz siarkę. Biorąc pod uwagę niepewność wartości certyfikowanej oraz niepewność oznaczania, można stwierdzić, że we wszystkich przypadkach uzyskano wartości zgodne z wartością certyfikowaną.

Ricard i inni [16] zaproponowali metodę oznaczania pierwiastków bezpośrednio w ciekłych przetworach naftowych, bazującą na wykorzystaniu femtosekundowej ablacji laserowej, pracującej w podczerwieni przy długości fali 1,03 μm i wysokiej częstotliwości impulsów (10 kHz). Do oznaczania przygotowano specjalne naczynie z podłączeniem dopływu gazu. Zainstalowano je w komorze do ablacji, celem ograniczenia rozpryskiwania próbek i osadzania dużych drobin w tej komorze. Do wzorcowania metody wykorzystano wielopierwiastkowe wzorce olejowe oraz jednopierwiastkowy olejowy wzorec indu, dodawany do próbek i wzorców jako wzorec wewnętrzny w celu kompensacji efektów matrycowych. Jednakże, pomimo zastosowania lasera femtosekundowego i metody wzorca wewnętrznego, frakcjonowanie i efekty matrycowe nie zostały całkowicie skorygowane.



Rys. 4. Schematyczne przedstawienie procesu przygotowania próbki w postaci pastylki kserożelu [12]

Podsumowanie

Przedstawiona praca dotyczy możliwości zastosowania techniki ablacji laserowej w połączeniu ze spektrometrią mas plazmy indukcyjnie sprzężonej (LA ICP MS) do oznaczania pierwiastków w produktach naftowych. Dokonano wprowadzenia w zagadnienia ablacji laserowej oraz krótko opisano podstawy spektrometrii wykorzystującej plazmę indukcyjnie sprzężoną jako źródło jonów w spektrometrii ICP MS.

W pracy przedstawiono ograniczenia techniki LA ICP związane z efektem frakcjonowania oraz z koniecznością odpowiedniego podejścia do procesu wzorcowania. Zaprezentowano klasyfikację metod wzorcowania, zaliczając je do trzech podstawowych grup, bazujących na dopasowaniu matrycy wzorca do próbki, podwójnym systemie wpro-

wadzenia próbki oraz bezpośredniej ablacji cieczy. Przybliżono również wybrane z literatury sposoby oznaczania pierwiastków techniką LA ICP MS w ropie naftowej i produktach jej przetwarzania. Zwrócono uwagę na podejścia bazujące na połączeniu wykorzystania celulozy lub płytek do chromatografii cienkowarstwowej do adsorpcji próbek ciekłych oraz zastosowania w analityce produktów naftowych metody rozcieńczania izotopowego w celu polepszenia dokładności i precyzji uzyskiwanych wyników oznaczania. Scharakteryzowano krótko sposób przygotowania próbek do analizy metodą zol–żel oraz technikę prowadzenia oznaczania bezpośrednio w ciekłych przetworach naftowych z wykorzystaniem femtosekundowej ablacji laserowej.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Przegląd literaturowy metod oznaczania pierwiastków w próbkach stałych techniką LA-ICP* – praca INiG na zlecenie MNiSW; nr archiwalny: DK-4100-45/13.

Literatura

- [1] Arrowsmith P., Hughes S. K.: *Entrainment and Transport of Laser Ablated Plumes for Subsequent Elemental Analysis*. Appl. Spectrosc. 1988, 42, pp. 1231–1239.
- [2] Boulyga S. F., Heilmann J., Heumann K. G.: *Isotope dilution ICP-MS with laser-assisted sample introduction for direct determination of sulfur in petroleum products*. Anal. Bioanal. Chem. 2005, 382, pp. 1808–1814.
- [3] Cromwell E. F., Arrowsmith P.: *Fractionation Effects in Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. Appl. Spectrosc. 1995, 49, pp. 1652–1660.
- [4] Fernandez B., Claverie F., Pecheyran C., Donard O. F. X.: *Direct analysis of solid samples by fs-LA-ICP-MS*. Trends Anal. Chem. 2007, 26, pp. 951–966.
- [5] Figg D., Kahr M. S.: *Elemental Fractionation of Glass Using Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. Appl. Spectrosc. 1997, 51, pp. 1185–1192.
- [6] Heilmann J., Boulyga S. F., Heumann K. G.: *Development of an isotope dilution laser ablation ICP-MS method for multi-element determination in crude and fuel oil samples*. J. Anal. At. Spectrom. 2009, 24, pp. 385–390.
- [7] Jeffries T. E., Jackson S. E., Longerich H. P.: *Application of a frequency quintupled Nd:YAG source ($\lambda=213$ nm) for laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric analysis of minerals*. J. Anal. At. Spectrom. 1998, 13, pp. 935–940.
- [8] Knight K., Chenery S., Zochowski S. W., Thompson M., Flint C. D.: *Time-resolved signals from particles injected into the inductively coupled plasma*. J. Anal. At. Spectrom. 1996, 11, pp. 53–56.
- [9] Kozak M.: *Zastosowanie optycznej spektrometrii emisyjnej, ze wzbudzeniem w plazmie indukowanej w badaniach przetworów naftowych*. Nafta-Gaz 2010, nr 7, s. 606–612.
- [10] Mao S. S., Mao X. L., Greif R., Russo R. E.: *Simulation of a picosecond laser ablation plasma*. Appl. Phys. Lett. 2000, 76, pp. 3370–3373.
- [11] Mao S. S., Mao X. L., Greif R., Russo R. E.: *Initiation of an early-stage plasma during picosecond laser ablation of solids*. Appl. Phys. Lett. 2000, 77, pp. 2464–2467.
- [12] Martinez M., Arnaudguilhem C., Lobinski R., Bouyssiere B., Caetano M., Chirinos J.: *Use of xerogels for the elemental analysis of crude oils by laser ablation inductively coupled plasma high resolution mass spectrometry*. J. Anal. At. Spectrom. 2012, 27, pp. 1007–1011.
- [13] Montaser A. (red.): *Inductively Couple Plasma Mass Spectrometry*. WILEY – VCH 1998, pp. 265–326.
- [14] Praca zbiorowa pod redakcją: Zyrnicki W., Borkowska-Burnecka J., Bulska E., Szmyd E.: *Metody analitycznej spektrometrii atomowej. Teoria i praktyka*. Wydawnictwo MALAMUT. Warszawa 2010, s. 301–310.
- [15] Resano M., Garcia-Ruiz, Vanhaecke F.: *Laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry in archaeometric research*. Mass Spectrom. Rev. 2010, 29, pp. 55–78.
- [16] Ricard E., Pecheyran C., Ortega G. S., Prinzhofer A., Donard O. F. X.: *Direct analysis of trace elements in crude oils by high-repetition-rate femtosecond laser ablation coupled to ICPMS detection*. Anal. Bioanal. Chem. 2011, 399, pp. 2153–2165.
- [17] Russo R. E., Mao X., Liu H., Gonzalez J., Mao S. S.: *Laser ablation in analytical chemistry – a review*. Talanta 2002, 57, pp. 425–451.
- [18] Viger M. L., Gravel J.-F., Brouard D., Beauchemin D., Boudreau D.: *Use of Sol-Gels as Solid Matrixes for Trace Analysis by UV Laser Ablation and Laser-Enhanced Ionization Detection*. Anal. Chem. 2005, 77, pp. 706–710.
- [19] Vorapalawut N., Pohl P., Bouyssiere B., Shiowatana J., Lobinski R.: *Multielement analysis of petroleum samples by laser ablation double focusing sector field inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP MS)*. J. Anal. At. Spectrom. 2011, 26, pp. 618–622.
- [20] Zietek B.: *Lasery*. Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Mikołaja Kopernika. Toruń 2009, s. 368–646.



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