RUSKO, M. – BALOG, K. [Eds.] 2008:
Manažérstvo životného prostredia 2008 ▼▲▼ Management of Environment ´2008
Zborník z VIII. konferencie so zahraničnou účasťou konanej 5.-6.12. 2008 v Bojniciach
Proceedings of the International Conference, Bojnice, December 5 - 6, 2008.
Žilina: Strix et VeV. Prvé vydanie. ISBN 978-80-89281-34-3.

ÚVOD DO VYBRANÝCH METÓD KVALITATÍVNEHO HODNOTENIA PEVNÝCH AEROSÓLOV

KATARÍNA LUKÁČOVÁ – JANA PANKOVÁ JURÍKOVÁ

INTRODUCTION TO SOME METHODS OF SOLID AEROSOLS QUALITY ASSESSMENT

ABSTRAKT
Pevné aerosóly sú v súčasnosti dôležitým a sledovaným vplyvom pracovného prostredia. Okrem koncentrácie pevných aerosólov v ovzduší je dôležité aj stanovenie ich chemického zloženia. Na stanovenie chemického zloženia sa používajú rôzne metódy a tento článok sa zaoberá vybranými metódami, ktoré sa v súčasnosti používajú.
Kľúčové slová: *pevné aerosóly, atómová spektrometria, emisná spektrometria, plazma*

ABSTRACT
Solid aerosols are nowadays very important and very considered factor of work environment. Detection of chemical composition is important as well as concentration solid aerosols in the air. Different methods are used for chemical detection of solid aerosols. This paper is dealing with some methods which are applied nowadays.
Key words: *solid aerosols, atomic spectrometry, emission spectrometry, plasma*

ÚVOD

Kvalitu resp. chemické zloženie pevných aerosólov je možné stanoviť prostredníctvom optických metód. V súčasnosti existuje niekoľko metód, pričom každá z metód má svoje výhody aj nevýhody. Odlišujú sa citlivosťou, počtom stanovených prvkov vo vzorke a v neposlednom rade časovou náročnosťou.

Medzi optické metódy kvalitatívneho stanovenia patria:

- atómová emisná spektrometria – AES,
- atómová absorpčná spektrometria – AAS,
- hmotnostná spektrometria – MS,
- hmotnostná spektrometria s indukčne viazanou plazmou – ICP-MS,

Niektoré optické metódy sa zároveň radia aj ku kvantitatívnym metódam, a teda je možné stanoviť koncentráciu pevných aerosólov v určitom objeme plynu.

Pri všetkých týchto vybraných optických metódach je postup odobratia vzorky pre stanovenie celej rady kovov daný normou STN EN 14385, popisujúcu manuálnu metódu stanovenia, založenú na kombinovanom odbere vzorky odpadových plynov. [1]

1 ATÓMOVÁ EMISNÁ SPEKTROMETRIA AES

Atómová emisná spektrometria je analytická metóda založená na vzbudení, detekcii a vyhodnotení emisného spektra vzorky. Prvým krokom tejto techniky je "rozbitie" vzorky na atómy, ich súčasná ionizácia a excitácia. To sa dosahuje pôsobením vysokých teplôt (stovky až tisícky °C) na vzorku, napríklad v plameni špeciálneho horáka, elektrických výbojov alebo pomocou laserového lúča. Musí sa pri nich dosiahnuť taká teplota, aby stredná kinetická energia budiacich častíc dosiahla excitovanú energiu prítomných atómov. Výsledkom je tzv. plazma. Celý dej prebieha v ochrannom prostredí (najčastejšie v plynnom argóne), aby sa zabránilo reakciám medzi iónmi a zložkami atmosféry.
Nevýhody atómovej emisnej spektrometrie vyplývajú z toho, že analýze je podrobený len malý podiel atómov vzorky, a to atómy, ktoré sú v zbudenom stave. To znižuje citlivosť a presnosť tejto metódy a kladie vysoké požiadavky na excitačný proces. Metódy AES sú vhodné skôr pre kvalitatívnu a polokvantitatívnu analýzu. Túto analýzu nie je možné opakovať z toho dôvodu, že analyzovaná vzorka je pri tomto procese zničená. [1]

2 ATÓMOVÁ ABSORPČNÁ SPEKTROMETRIA AAS

Atómová absorpčná spektrometria, je optická metóda, využívajúca meranie absorpcie elektromagnetického žiarenia voľnými atómami prvkov. Metóda AAS odstránila nevýhody atómovej emisnej spektrometrie tým, že predmetom jej štúdia sú atómy v základnom elektrónovom stave. Pri atómovej absorpčnej spektrometrii sa vzorka vo forme roztoku rozprašuje do plameňa, ktorého úlohou je previesť vzorku na atómy v plynnom stave, tzn. rozložiť prítomné molekuly a komplexy.
Voľba typu atomizačného prostredia závisí na analyzovanom prvku, materiáli a koncentrácii prvku.
Celý priebeh stanovenia chemického zloženia je pomocou optického systému (štrbina, optická mriežka, zrkadlá, detektor) monitorovaný a môže byť vykonaná aj kvantitatívna analýza prvkov vo vzorkách. Výsledný signál má tvar piku a kvantitu posudzujeme meraním výšky alebo plochy piku. Moderné prístroje sú riadené a signál je hodnotený počítačom.

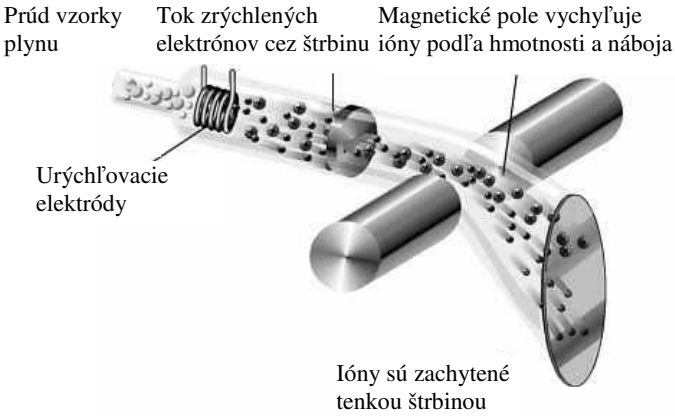
Obr. 1. Atómový absorpčný spektrometer.

Metóda AAS je na rozdiel od atómovej emisnej spektrometrie citlivejšou metódou, čo znemená, že je presnejšia. Môžeme pomocou nej analyzovať veľmi rôznorodé vzorky, k jej výhodám patrí veľká špecifickosť stanovenia kovov ako aj nekovov (cca 70 prvkov). AAS ako analytická metóda je metódou relatívnou, porovnávacou, teda výsledok získame porovnaním signálov roztoku vzorky so signálom roztokov štandardov, ktoré sa musia zložením blížiť analyzovanej vzorke. [3]

3 HMOTNOSTNÁ SPEKTROMETRIA MS

Hmotnostná spektrometria je vysokovýkonná analytická metóda založená na separácii rozlične ťažkých a elektricky rôzne nabitých iónov v magnetickom alebo elektrickom poli. Na uskutočnenie merania sa využíva hmotnostný spektrometer, ktorý je tvorený štyrmi základnými časťami: systém pre zavádzanie vzorky, iónový zdroj, analyzátor iónov, detekčné a registračné zariadenie.
Pomocou tejto metódy sa môžu analyzovať pevné aj kvapalné vzorky. Pevnú vzorku je zvyčajne potrebné najprv previesť do roztoku, alebo sa nanesie na anódu v iónovom zdroji. Ak je pevná vzorka

prevedená do roztoku, tak v plynnom prostredí je tento roztok za veľmi vysokej teploty atomizovaný a súčasne dochádza k ionizácii atómov. Detekcia môže byť optická alebo elektrická. Pri optickej detekcii dopadajú ióny na fotografickú dosku a pri elektrickej detekcii sú ióny vedené do elektrónového násobiča a vzniknutý prúd sa registruje graficky alebo digitálne. Výsledkom je tzv. hmotnostné spektrum, ktoré umožňuje veľmi presne určiť zloženie vzorky a ktoré je možné prostredníctvom pripojeného počítača graficky znázorniť a analyzovať. [1]



Obr. 2. Separácia iónov pomocou magnetického poľa.

Metóda hmotnostnej spektrometrie umožňuje presnú kvantitatívnu a kvalitatívnu analýzu prírodných látok ako aj stopových prvkov nečistôt v ekosystéme.

4 HMOTNOSTNÁ SPEKTROMETRIA S INDUKČNE VIAZANOU PLAZMOU ICP-MS

ICP-MS predstavuje spojenie indukčne viazanej plazmy s hmotnostnou spektrometriou. Je to analytická metóda slúžiaca na stanovenie obsahu stopových množstiev jednotlivých prvkov v analyzovanej vzorke. Umožňuje analyzovať široké spektrum prvkov s veľmi vysokou citlivosťou.

Princíp metódy ICP-MS spočíva v tom, že roztok je dopravovaný do zariadenia, v ktorom sa vytvára z roztoku kvapalný aerosól, pomocou dvoj alebo trojcestného čerpadla, ktoré v prvom kanály transportuje roztok vzorky, v druhom kanály roztok interného štandardu a tretí môže byť použitý napríklad na riedenie príliš koncentrovaných vzoriek. [2] Najčastejšie sa na vytváranie kvapalného aerosólu používajú pneumatické kapilárne zariadenia, ktoré sú konštrukčne najviac dokonalé. V týchto zariadeniach sa slabý prúd roztoku vstrekuje tenkou dýzou do prúdu argónu a v systéme niekoľkých koncentrických trubíc vzniká pomerne veľmi dobre definovaný a homogénny aerosól vzorky. Nevýhodou týchto zariadení je, že extrémne malé priemery dýz sú ľahko upchávané nerozpustnými čiastočkami vo vzorke alebo vykryštalizovanou soľou pri analýze príliš koncentrovaných roztokov. V takýchto prípadoch je vhodnejšie použiť iný typ tohto zariadenia.

Plazma je ohraničená tzv. plazmovou hlavicou, ktorou prúdia tri toky pracovného plynu. Najčastejšia sa využíva argónová plazma.

Aj keď je možné vytvoriť plazmu z ľubovoľného plynu, v praxi sa dáva prednosť jednoatómovým vzácnym plynom, ktoré majú jednoduché spektrá a netvoria stabilné zlúčeniny.

Teplota plazmy závisí podobne ako koncentrácia elektrónov na pozorovanej oblasti výboja. [4]

Na detekciu hmotnostných spektier sa najčastejšie používajú elektronásobiče. Výsledkom je tzv. hmotnostné spektrum, ktoré umožňuje veľmi presne určiť zloženie vzorky a ktoré je možné prostredníctvom pripojeného počítača graficky znázorniť a analyzovať. [1]

Metóda ICP-MS má široké uplatnenie pri analýze prvkov v rôznych oblastiach a je veľmi často uplatňovaná pri stanovovaní chemického zloženia pevných aerosólov.

5 OPTICKÁ EMISNÁ SPEKTROMETRIA S INDUKČNE VIAZANOU PLAZMOU ICP-OES

ICP-OES je stopová analytická metóda, ktorá slúži na stanovenie obsahu stopových i významných koncentrácií jednotlivých prvkov v analyzovanej vzorke. Pomocou tejto metódy je možné analyzovať veľké množstvo prvkov s vysokou citlivosťou.
Zavádzanie vzorky do plazmy ako aj podmienky pre vytvorenie indukčne viazanej plazmy sú totožné s už opísanou ICP-MS metódou.
Princípom tejto metódy je, že zavedením analyzovanej vzorky do ICP dochádza k vybudeniu jej emisných spektrálnych čiar. Pre analytické využitie týchto čiar je potrebné vznikajúce žiarenie odviesť do monochromátora, v ktorom dochádza k rozdeleniu spektrálnych čiar podľa ich vlnovej dĺžky a pomocou detektora určiť intenzitu ich vyžarovania pri určitej vlnovej dĺžke. [4]
Táto metóda má podobne ako ICP – MS veľmi široké uplatnenie pri analýze rôznych prvkov. Túto metódu je možné využiť na meranie zachytených prachových emisií (po rozklade filtračného média) ako aj analýzu absorbovaných pevných aerosólov.

ZÁVER

Spoločným znakom týchto metód je vysoká produktivita, automatizácia a počítačové spracovanie nameraných veličín na konečné spracovanie. Voľba analytických metód je určovaná škálou prvkov, ktoré je potrebné stanoviť a požiadavkami na presnosť a citlivosť stanovení.
Atómová absorpčná spektrometria a hmotnostná spektrometria s indukčne viazanou plazmou sú referenčné metódy na analytické stanovenie obsahu niektorých ťažkých kovov a patria k najpoužívanejším metódam.

LITERATÚRA

[1] BEKÁREK, V.: Optické metódy v chemickej analýze. 1.vyd. Olomouc: Rektorát Univerzity Palackého v Olomouci, 1992. 44 s. ISBN 80-7067-141-6.
[2] JARVIS, K.E. – GRAY, - A.L. – HOUK, R.S.: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Blackie, 1992. 504 s. IBSN 0-216-92912-1.
[3] NĚMCOVÁ, I. – ČERMÁKOVÁ, L. – RYCHLOVSKÝ, P.: Spektrometrické analytické metody I. 2.vyd. Praha: UK, 2004. 166 s. ISBN 80-246-0776-X.
[4] PLŠKA, E. et al: Optická emisní spektrometrie s indukčne vázaným plazmatem. Komorní Lhota, 15.-17. Júla 1994 : Sborník přednášek z kurzu. Český Těšín: 2 Theta, 1994. 224 s.

ADRESA AUTORAOV:

Ing. Katarína Lukáčová, Katedra environmentalistiky a riadenia procesov, Sttojnívks fakulta, Technická univerzita v Košiciach, Park Komenského 5, 042 00 Košice, E-mail: katarina.lukacova@tuke.sk

Ing. Jana Panková Juríková, Katedra environmentalistiky a riadenia procesov, Sttojnívks fakulta, Technická univerzita v Košiciach, Park Komenského 5, 042 00 Košice, E-mail: jana.jurikova@tuke.sk

RECENZENT:

prof.h.c. prof. Ing. Ondrej HRONEC, DrSc., Katedra ekonómie a ekonomiky, Fakulta manažmentu Prešovská univerzita v Prešove, Konštantínova 16, 08001 Prešov, E-mail: hronec@unipo.sk