

Cel projektu i opis badań: Projekt ma na celu opracowanie całkowicie nowych, wydajnych i uniwersalnych układów wprowadzania próbek z wykorzystaniem wyładowania barierowego (DBD) w zmodyfikowanych komorach mgielnych z mikrorozpylaczami do jednoczesnego rozpylania pneumatycznego (PN) roztworu próbek, wstępnego odparowania powstałego aerozolu *in situ* i wspomaganego plazmowo generowania lotnych indywidualów chemicznych wybranych pierwiastków (PA-CVG). Układy te będą połączone ze spektrometrem mas plazmy sprzężonej indukcyjnie (ICP-MS) celem jednoczesnego wprowadzania pierwiastków nietworzących i tworzących lotne indywiduala i ich czułego i wolnego od efektów matrycowych oznaczania. Nowa metoda zostanie w pełni zoptymalizowana i zwalidowana. Jej wiarygodność i przydatność w analizie wielopierwiastkowej zostanie zweryfikowana poprzez analizę kilku certyfikowanych materiałów odniesienia próbek środowiskowych i żywności. Ponadto zostaną wyjaśnione mechanizmy odpowiedzialne za wstępne odparowywanie aerozolu próbek jak również procesy PA-CVG w celu zwiększenia skuteczności i wydajności nowych układów wprowadzania próbek.

Powody, dla których podjęto ten temat badawczy: Pomimo wielu zastosowań w analizie pierwiastkowej, technika PN roztworów próbek przy użyciu różnych rozpylaczy i komór mgielnych jest nadal uważana za piętę Achillesa metody ICP-MS. Wynika to z faktu, że czułość pomiarów i granice wykrywalności pierwiastków dla ICP-MS są ograniczone wydajnością PN, która zwykle wynosi <5-10%. W przypadku pierwiastków nietworzących lotne indywiduala, wprowadzanych przy użyciu techniki PN, powszechnym sposobem poprawy parametrów analitycznych jest wstępne odparowanie aerozolu próbki za pomocą konwekcyjnie ogrzewanych komór mgielnych lub rurek umieszczanych tuż za nimi. W takim przypadku dochodzi do częściowego odparowania aerozolu próbki, co powoduje zwiększenie szybkości jego transportu i wydajności wprowadzania analitów. Ściany komór mgielnych lub rurek do wstępnego odparowywania są niestety ogrzewane niejednorodnie i mało wydajnie, a pojawiający się często dryft temperatury powoduje niestabilność sygnałów analitu i stosunkowo długie czasy płukania układu wprowadzania próbek podczas rutynowej pracy z ICP-MS. Aby poprawić wydajność transportu pierwiastków, które tworzą pary (Hg) lub wodorki (As, Bi, Ge, Pb, Sb, Se, Sn i Te), alternatywnie stosuje się chemiczne generowanie lotnych indywidualów (CVG). Wymaga to jednak przeprowadzenia reakcji w środowisku kwaśnym (zwykle HCl) z użyciem czynnika redukującego (przeważnie NaBH₄), a następnie oddzielenia lotnych indywidualów od roztworu poreakcyjnego przed ich transportem do ICP. Technika CVG zwiększa czułość pomiarów pierwiastków tworzących lotne indywiduala i eliminuje typowe efekty matrycowe. Niemniej jednak towarzyszą jej interferencje w roztworze, pochodzące od metali przejściowych, np. Co, Cu, Ni. Powstające zredukowane formy i/lub borki tych metali adsorbują lotne indywiduala pierwiastków przed ich oddzieleniem od roztworu.

Oczekiwane efekty: Aby wyeliminować wady technik PN i CVG stosowanych w ICP-MS, w projekcie zaproponowano całkowicie nowe i uniwersalne układy wprowadzania próbek oparte na działaniu DBD w zmodyfikowanych komorach mgielnych z mikrorozpylaczami. Nowa koncepcja zakłada, że rozpylane mikrorozpylaczem kropelki aerozolu próbki będą oddziaływały wewnątrz komór mgielnych z fazą gazową DBD, co spowoduje odparowanie aerozolu próbki *in situ* oraz PA-CVG. Przyniesie to wiele korzyści w stosunku do wcześniej stosowanych układów wprowadzania próbek: **1.** jednorodne i wydajne ogrzewanie i odparowanie aerozolu próbki przez fazę DBD wewnątrz komory mgielnej, który wprowadzany w takiej postaci do ICP-MS będzie spowoduje zwiększony transport pierwiastków nietworzących lotne indywiduala i poprawę parametrów charakteryzujących metodę ze względu na lepsze warunki atomizacji i wydajne odparowanie rozpuszczonych substancji stałych wywołujących efekty matrycowe, **2.** skuteczne i masowe oddziaływanie reaktywnych cząstek wyładowania z kroplami aerozolu, odpowiedzialne za wydajne generowanie lotnych indywidualów niektórych pierwiastków wewnątrz komory mgielnej bez konieczności przeprowadzenia reakcji chemicznej przy użyciu odpowiedniego czynnika redukującego. Biorąc pod uwagę prostotę tych innowacyjnych układów, łączących wprowadzanie próbek techniką PN z jednoczesnym odparowaniem wstępnym aerozolu *in situ* i procesami PA-CVG poprzez działanie DBD w komorach mgielnych, można oczekiwać, że znajdą one zastosowanie w rutynowych analizach próbek zawierających ultraśladowe ilości wybranych pierwiastków, np. As, Bi, Cd, Ge, Hg, Pb, Sb, Se, Sn i Te, lub próbek, które wymagają dużych rozcieńczeń z powodu obecności składników matrycowych (np. próbki środowiskowe i żywnościowe, farmaceutyki). Nowe układy wprowadzania próbek przyniosą znacznie więcej korzyści metodzie ICP-MS i innym metodom spektrometrycznym, np. optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą sprzężoną indukcyjnie (ICP-OES), niż przeważnie stosowane, standardowe układy do PN, CVG lub PN z jednoczesnym CVG. Ich potencjał (polepszona charakterystyka analityczna) i uniwersalność (możliwość pomiarów wielopierwiastkowych) mogą znacznie poprawić jakość czułych i wolnych od interferencji pomiarów pierwiastków nietworzących i tworzących lotne indywiduala metodami ICP-MS lub ICP-OES.