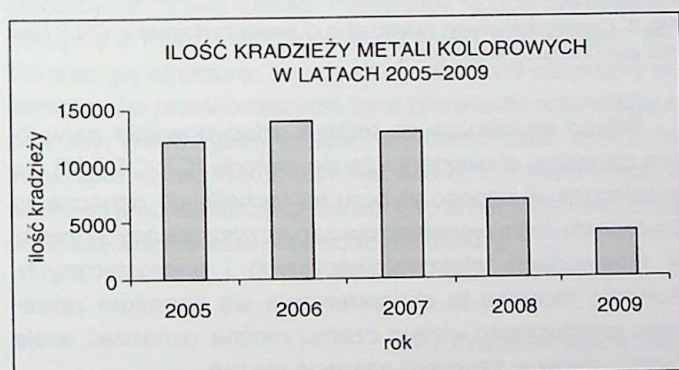


Agnieszka Celej
Marek Wachowicz

Analiza śladowa zanieczyszczeń miedzi w miedzianych kablach telekomunikacyjnych i energetycznych za pomocą techniki optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą indukcyjnie sprzężoną

Wprowadzenie

W ostatnich latach czysta miedź trafiała do badań najczęściej w postaci fragmentów miedzianych kabli telekomunikacyjnych i energetycznych w sprawach dotyczących ich kradzieży. Kable miedziane to atrakcyjny łup dla złodziei ze względu na dość wysoką cenę miedzi w skupach metali kolorowych oraz możliwość stosunkowo łatwego dokonania kradzieży – ani Policja, ani firmy ochroniarskie nie są w stanie efektywnie pilnować wszystkich linii telekomunikacyjnych i energetycznych.



Ryc. 1. Statystyka kradzieży metali kolorowych w latach 2005–2009
Fig. 1. Theft of non-ferrous metals in 2005–2009 – statistical data
źródło (ryc. 1–13): A. Celej

Jak pokazują policyjne statystyki [1] (ryc. 1) ilość kradzieży metali kolorowych, w tym również kabli miedzianych, w ostatnich latach spada, niemniej jednak ciągle jest na wysokim poziomie ok. 4000 kradzieży rocznie. Ze względu na poniesione straty jest to poważnym problemem, dlatego też proponowane jest między innymi wprowadzenie regulacji prawnych dotyczących, np. kontrolowania skupów metali kolorowych albo też wprowadzenie wyższych kar za dokonanie kradzieży. Aby jednak jakiegokolwiek rozwiązania mogły być skuteczne, konieczne jest schwytanie sprawcy kradzieży i udowodnienie mu winy. W tym ostatnim aspekcie z pomocą organom ścigania mogą przyjść eksperci kryminalistyk w dziedzinie mechanoskopii oraz chemii.

Fragmenty przewodów nadsyłane są do badań jako materiał dowodowy zabezpieczony od wytypowanych sprawców lub np. ze skupu metali kolorowych oraz jako materiał porównawczy zabezpieczony na miejscu zdarzenia

z pytaniem czy oba fragmenty mogły pochodzić z jednego kabla lub czy przed rozdzieleniem stanowiły całość. W takich przypadkach istotne jest by, o ile to możliwe, osoba zabezpieczająca ślady wskazała, który koniec fragmentu został prawdopodobnie odcięty przez sprawcę, gdyż to powierzchnia rozdzielania na tym właśnie końcu zostanie poddana badaniom mechanoskopijnym, mającym na celu udowodnienie, że dwa zabezpieczone fragmenty przewodów stanowiły przed rozdzieleniem całość. Badania będą polegały wówczas na ewentualnym dopasowaniu do siebie końców fragmentów na podstawie wyglądu ich powierzchni, występujących na niej zabrudzeń i uszkodzeń, a w szczególności cech indywidualnych charakterystycznych dla narzędzia użytego do ich przecięcia. Ekspertyza mechanoskopijna może zatem prowadzić do sformułowania wniosków kategorycznie pozytywnych. Z tego powodu istotne jest, by badania mechanoskopijne zostały wykonane przed badaniami chemicznymi. Zdarza się jednak często, że zabezpieczone dowody rzeczowe nie pozwalają, by na podstawie wyników ich badań mechanoskopijnych można było stwierdzić, że dwa fragmenty przewodów miedzianych przed rozdzieleniem stanowiły całość. Wtedy należy przeprowadzić badania chemiczne fragmentów przewodów miedzianych, a ściślej mówiąc, wykonać oznaczenie śladowych ilości zanieczyszczeń występujących w miedzi pochodzącej z tych fragmentów.

Innym, najczęściej występującym rodzajem ekspertyz związanych z badaniami przewodów miedzianych, jest ten, w którym materiałem dowodowym są narzędzia, np. nożyce, piły, zabezpieczone od ewentualnego sprawcy, natomiast materiałem porównawczym jest fragment przewodu zabezpieczonego z miejsca kradzieży. Ekspertyza ma wówczas na celu ustalenie, czy na zabezpieczonym narzędziu znajdują się ślady pochodzące z przeciętego przewodu lub kabla, którego fragment nadesłano jako materiał porównawczy. W tym przypadku najczęściej na narzędziach poza drobinami miedzi ujawniane są mikroślady w postaci:

- różnokolorowych drobin tworzyw sztucznych pochodzących z izolacji kabli,
- drobin metali koloru srebrnego pochodzących z tzw. ekranów i barier przeciwwilgociowych występujących w kablach,

- zabrudzeń substancją organiczną, tzw. żelem hydrofobowym, dzięki któremu kabel miedziany jest odporny na działanie wilgoci.

W przypadku takich ekspertyz również można wykonać badania mechanoskopijne mające na celu stwierdzenie, czy dany fragment przewodu nosi ślady cięcia pochodzące od zabezpieczonego narzędzia, ale w większości przypadków wykonywane są chemiczne badania porównawcze. Polegają one na ujawnieniu na narzędziu mikrośladów tworzyw sztucznych powstałych w wyniku ewentualnego cięcia przewodu, a następnie porównaniu składów chemicznych odpowiadających sobie kolorem ujawnionych drobin i tworzyw osłonek zastosowanych w przewodzie porównawczym. Natomiast ewentualnie ujawnione na narzędziu opiłki metali poddaje się badaniom porównawczym składu pierwiastkowego z metalami występującymi w przewodzie porównawczym. Należy zaznaczyć, że opiłki metali ujawnione na narzędziu są najczęściej mieszaniną drobin pochodzących z różnych żył kabla oraz zastosowanych w nim metalowych ekranów i pancerzy, co powoduje, że niestety w takich przypadkach analiza śladowa nie znajduje zastosowania. Brak możliwości zastosowania analizy śladowej w takich ekspertyzach wynika również z tego, że praktycznie niemożliwe jest oczyszczenie tych drobin z zanieczyszczeń pochodzących np. z narzędzia lub z innych elementów kabla.

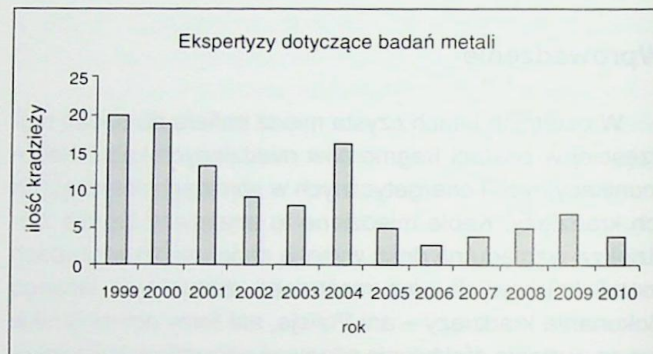
Badania metali

Na przestrzeni ostatnich lat ekspertyzy, w których jako materiał do badań nadsyłane były metale, stanowiły istotną część wszystkich wykonywanych ekspertyz. Liczba tych ekspertyz była największa w 1999 r. i spadała w ciągu kolejnych pięciu lat (ryc. 2). Od roku 2006 obserwowany był wzrost liczby ekspertyz, w których dowodami rzeczowymi są metale, natomiast w roku 2010 liczba tych ekspertyz spadła.

Materiałem do badań w tych ekspertyzach były wyroby jubilerskie, monety, sztabki metali w sprawach zarówno o fałszerstwo, jak i ich kradzież, opiłki metali, ale również fragmenty miedzianych rur oraz fragmenty przewodów telekomunikacyjnych i energetycznych [2]. Głównym składnikiem większości tych przedmiotów była czysta miedź lub stopy zawierające miedź.

Zakład Fizykochemii CLKP dysponuje szeregiem technik analitycznych, które są stosowane do wyznaczania składu pierwiastkowego śladów kryminalistycznych w postaci metali. Są to zarówno techniki klasyczne, takie jak metoda kontaktowo-dyfuzyjna wykorzystująca reakcje barwne do identyfikacji śladowych ilości metali oraz badania na kamieniu probierczym pozwalające na identyfikację i określenie próby stopu metalu szlachetnego, jak i techniki instrumentalne: spektralna analiza emisyjna, optyczna spektrometria emisyjna z plazmą indukcyjnie sprzężoną

(ICP-OES), fluorescencyjna analiza rentgenowska z dyspersją energii (XRF ED), fluorescencyjna analiza rentgenowska z polikapilarną optyką ogniskowania wiązki promieni rentgenowskich (μ XRF ED), energodispersyjna mikroanaliza rentgenowska (SEM EDX) [3]. Techniki ICP-OES i analiza spektralna służą przede wszystkim do oznaczania pierwiastków śladowych, a po odpowiednim przygotowaniu próbki również do oznaczania pierwiastków głównych i dodatkowych, natomiast techniki rentgenowskie służą do analizy pierwiastków głównych i dodatkowych.



Ryc. 2. Ekspertyzy dotyczące badań metali wykonane w Zakładzie Fizykochemii CLKP

Fig. 2. Casework involving examination of metals performed in CFLP Physics and Chemistry Department

Wśród wymienionych technik zdecydowanie najwyższą czułością charakteryzuje się metoda ICP-OES [4], co potwierdza słuszność wyboru tej techniki do oznaczania śladowych ilości pierwiastków zanieczyszczających miedź w przewodach telekomunikacyjnych i energetycznych. Ponadto technika ta charakteryzuje się szerokim zakresem analitycznym, dzięki czemu można oznaczać wiele pierwiastków w szerokim zakresie stężeń.

Miedź w przewodach telekomunikacyjnych i energetycznych

Ze względu na swoje właściwości fizyczne i chemiczne [5] miedź jako medium transmisyjne jest metalem najczęściej stosowanym do produkcji różnego rodzaju przewodów i kabli. Najważniejszą z tych właściwości, decydującą o szerokim zastosowaniu tego metalu w energetyce i telekomunikacji, jest jego bardzo dobra przewodność elektryczna. Dodatkowo cenne są takie właściwości jak dobra odporność korozyjna, związana z faktem, że pod wpływem działania warunków atmosferycznych miedź pokrywa się tzw. patyną czyli węglanem hydroksymiedzi (II) (zasadowym węglanem miedzi), który zabezpiecza miedź przed korozją, a także plastyczność oraz łatwość tworzenia stopów z różnymi pierwiastkami, co umożliwia otrzymanie materiałów o różnych właściwościach specjalnych.

Miedź otrzymywana jest z rud siarczkowych i tlenkowych pirometalurgicznych przez redukcję, po uprzednich procesach odsiarczenia i utlenienia żelaza. Metal otrzymany po takich procesach zawiera jednak zbyt dużo zanieczyszczeń, by można było go zastosować do produkcji przewodów, dlatego poddaje się go procesowi rafinacji ogniowej, a następnie rafinacji elektrolitycznej, która pozwala na znaczne obniżenie poziomu zanieczyszczeń. Miedź katodowa uzyskana w wyniku tego procesu może jeszcze zostać przetopiona i odlana bądź w próżni, bądź w ośrodku redukującym, staje się ona wtedy miedzią katodową beztlenową. Podział miedzi ze względu na jej czystość [6] zamieszczony jest w normie PN-77/H-82120, a przedstawia go tabela 1.

Z punktu widzenia produkcji kabli telekomunikacyjnych i energetycznych istotne jest, by miedź użyta do ich produkcji była jak najbardziej czysta, ponieważ od tego zależy wysoka przewodność elektryczna miedzi. Obecność nawet niewielkich ilości pierwiastków zanieczyszczających może znacznie pogarszać te właściwości. Szczególnie negatywnie na przewodność miedzi wpływa obecność w niej takich pierwiastków jak fosfor, żelazo, kobalt, krzem, arsen, których średnice atomowe znacznie różnią się od średnicy atomowej miedzi. Pierwiastki te dobrze rozpuszczają się w miedzi, wbudowują się w sieć krystaliczną, zakłócając jej strukturę, co powoduje znaczne obniżenie jej właściwości przewodzących. Inne pierwiastki wywierające znaczny, niekorzystny wpływ na przewodność miedzi to beryl, glin, cyna. Natomiast kadm, srebro i nikiel obecne w miedzi jako zanieczyszczenia tylko w niewielkim stopniu obniżają właściwości przewodzące miedzi.

Z punktu widzenia kryminalistyki wszystkie pierwiastki zanieczyszczające, które nie zostały usunięte z miedzi w procesach jej oczyszczania, a których obecność jest związana, czy to z niedostatecznym oczyszczeniem surowca, czy to z procesami jej obróbki, stanowią przedmiot badań, analit w porównawczej analizie śladowej. Szczególnie cenne są pierwiastki, które zostają wprowadzone do miedzi podczas eksploatacji przedmiotów z niej wykonanych, a ich występowanie jest charakterystyczne dla niewielkich części tych przedmiotów, np. krótkich odcinków kabli miedzianych. Oznaczenie tych pierwiastków pozwala wtedy na stwierdzenie z dużym prawdopodobieństwem, czy badane fragmenty przedmiotu miedzianego, np. kabla, stanowiły całość.

Miedziane kable telekomunikacyjne i energetyczne

Przewody miedziane są podstawowym medium transmisyjnym [7], dzięki któremu możliwe jest przesyłanie między innymi sygnałów telekomunikacyjnych oraz energii. Rodzajów przewodów jest bardzo wiele. Ich budowa i właściwości zależą m.in. od tego jak duże ilości danych mają być za ich pomocą przesyłane i na jaką odległość. Z punktu widzenia oznaczeń pierwiastków techniką ICP-OES budowa oraz przeznaczenie danego przewodu nie ma znaczenia, dlatego informacje dotyczące rodzajów kabli zostaną omówione ogólnie. Podział miedziów transmisyjnych przedstawiono na rycinie 3.

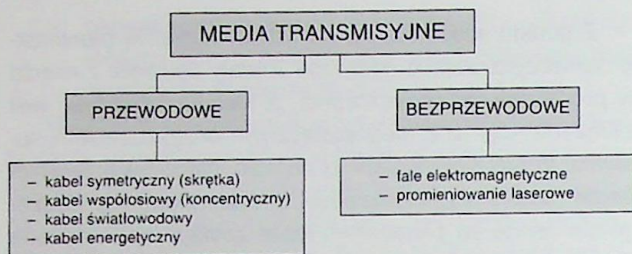
Tabela 1.

Podział miedzi wg normy PN-77/H-82120

Classification of copper according to PN-77/H-82120 standard

Rodzaj miedzi	Gatunek		Cu + Ag [% wag.] min.	Główne zastosowanie
	znak	cecha		
beztlenowa	Cu99.99B	M00B	99.99	elektronika, radiotechnika, elektrotechnika
	Cu99.97B	M00B	99.97	
	Cu99.95B	M0B	99.95	
katodowa	Cu99.99K	M0KS	99.99	półwyroby, wyroby, wyroby do emaliowania
	Cu99.99K	M0K	99.95	półwyroby i wyroby z Cu i stopów Cu
katodowa przetopiona	Cu99.9E	M1E	99.90	półwyroby, wyroby dla elektrotechniki i innych celów
odtleniona	Cu99.9R	M1R	99.90	półwyroby i wyroby dla celów ogólnych; gatunki M1R, M2R i M3R szczególnie na elementy spawane
	Cu99.7R	M2R	99.70	
	Cu99.5R	M3R	99.50	
rafinowana ogniowo	Cu99.7G	M2G	99.70	
	Cu99.5G	M3G	99.50	
odlewnicza	Cu99	M4	99.00	odlewy kształtowe z Cu i stopów Cu

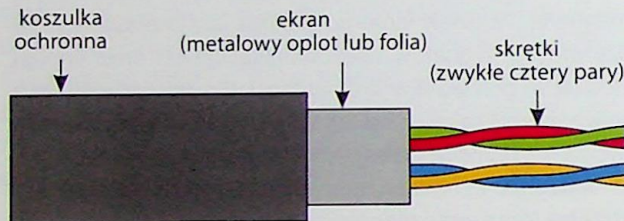
źródło (tab. 1–11): opracowanie własne



Ryc. 3. Rodzaje mediów transmisyjnych
Fig. 3. Types of transmission media

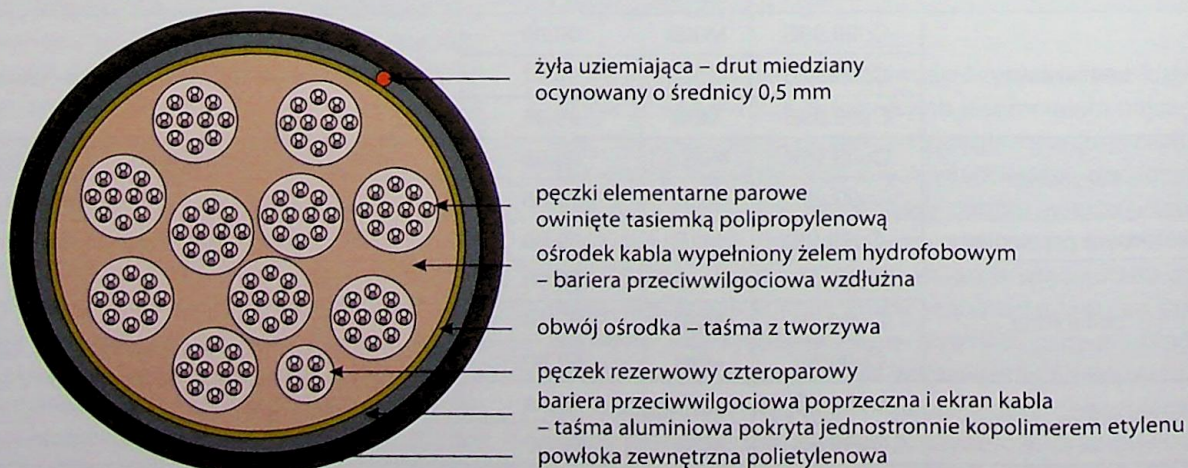
W telekomunikacji stosowany jest kabel symetryczny, a dokładniej skrętka miedziana. Najprostszym typem skrętki jest tzw. skrętka dwużyłowa. Zbudowana jest ona z dwóch cienkich przewodów miedzianych – żył – o średnicy 4–9 mm, splecionych ze sobą, przy czym każdy przewód znajduje się w izolacji z polietylenu lub polichlorku winylu.

Najczęściej do transmisji danych stosowane są kable czwórkowe, czyli składające się z ośmiu żył, tzn. z czterech par żył.



Ryc. 4. Budowa kabla typu czwórka parowa
Fig. 4. Structure of two paired cable

Kable skrętkowe typu czwórka parowa (ryc. 4) coraz częściej okazują się za słabe, tzn. ilość danych, jaka może zostać przesłana za pomocą skrętki jest zbyt mała. Poza tym tego typu kable mogą być stosowane do transmisji danych na odległość zaledwie 100 m, w związku z czym konieczne staje się zastosowanie kabli o większej ilości par, tzw. kabli wieloparowych – od 10 do 100 par w kablu.



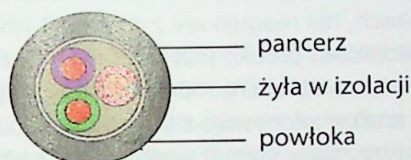
Ryc. 5. Przekrój poprzeczny przez kabel telekomunikacyjny wieloparowy
Fig. 5. Cross-section of multi-paired transmission cable

Przykładowy kabel wieloparowy (ryc. 5) do budowy instalacji zewnętrznych może być zbudowany z 10–100 par żył jednodrutowych o średnicy 0,5 mm, z których każda znajduje się w izolacji z polietylenu piankowego z zewnętrzną warstwą polietylenu pełnego. Dla rozróżnienia żył w pęczkach elementarnych stosuje się odpowiednie oznaczenia barwne. Wiązki parowe są następnie skręcone w tzw. pęczki elementarne po 5 lub 10 par, które z kolei obwiedzione są taśmą polipropylenową. Przestrzenie pomiędzy żyłami w kablu wypełnione są żel hydrofobowym, dzięki czemu kabel odporny jest na działanie wilgoci w przypadku mechanicznego uszkodzenia. Poza tym kabel taki posiada poprzeczną barierę przeciwwilgociową – taśmę aluminiową pokrytą z jednej strony kopolimerem etylenu. Pełni ona jednocześnie funkcję ekranu. Pod taśmą znajduje się uziemienie kabla w postaci miedzianej żyły ocynowanej, umiejscowionej wzdłużnie przez całą długość kabla. Powłoka zewnętrzna kabla wykonana jest z polietylenu odpornego na działanie promieniowania ultrafioletowego oraz na działanie niskiej i wysokiej temperatury.

W porównaniu z kablami telekomunikacyjnymi kable energetyczne nie są dobrym medium do przesyłu danych, ponieważ nie są one wyposażone w ochronę przed szumami zakłócającymi. Z tego powodu nie stosuje się ich jako mediów transmisji danych.

Kable energetyczne różnią się od kabli telekomunikacyjnych budową. Wspólną cechą obu rodzajów przewodów jest zastosowanie w nich miedzi jako materiału żyły, przy czym w przypadku kabli energetycznych stosuje się również żyły aluminiowe. Budowa całego kabla energetycznego zależy od wielu czynników, m.in. od jego przeznaczenia, umiejscowienia i oczywiście od energii elektrycznej, jaka danym kablem ma być przesyłana. W zależności od tego będą to, np. przewody zbudowane z żyły (jednej lub kilku) umieszczonej w izolacji i powłoce ochronnej dla niższych energii lub przewody o kilku warstwach zabezpieczeń i izolacji dla energii wyższych.

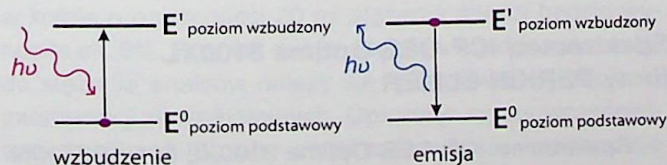
Zasadniczym elementem budowy kabla energetycznego jest żyła miedziana będąca właściwym medium przewodzącym prąd elektryczny, umieszczona w izolacji, np. z polietylenu lub poliwinilu, zapobiegającej przepływowi ładunku elektrycznego. Żyła kabla może być jedno- lub wielodrutowa, a przekrój poprzeczny żył okrągły lub sektorowy (będący wycinkiem koła), przy czym żył sektorowych nie stosuje się w kablach jednożyłowych, kablach o przekroju mniejszym niż 1 cm² oraz kablach o bardzo wysokim napięciu. Całość otoczona jest pancerzem zabezpieczającym kabel przed uszkodzeniami mechanicznymi, którym mogą być, np. taśmy stalowe, osłona z poliwinilu lub pręty stalowe, a następnie powłoką chroniącą kabel przed wpływem czynników środowiskowych takich jak wysoka i niska temperatura, wilgoć. Budowę przykładowego kabla energetycznego przedstawia rycina 6.



Ryc. 6. Przekrój poprzeczny przez przykładowy kabel energetyczny
Fig. 6. Cross-section of a sample power-cable

Optyczna spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej

Teoretyczne podstawy techniki optycznej spektrometrii emisyjnej związane są ze zjawiskami, które mogą zachodzić w atomach pierwiastków [8]. Elektrony w atomach zajmują swoje ściśle określone powłoki elektronowe. Atom znajduje się wtedy w swoim najkorzystniejszym energetycznie stanie podstawowym. Elektrony mogą jednak na skutek dostarczenia porcji energii przejść na wyższe powłoki, powodując tym samym przejście atomu ze stanu podstawowego do stanu wzbudzonego (ryc. 7).



Ryc. 7. Schemat powstawania promieniowania emitowanego
Fig. 7. Formation of emitted radiation scheme

Stan ten jest niekorzystny energetycznie, w związku z tym jest bardzo krótkotrwały. Elektrony wracają zatem na właściwe sobie powłoki, przy czym nadmiar energii jest oddawany w postaci kwantów. Długość fali emitowanego w tym procesie promieniowania jest charakterystyczna dla atomów każdego pierwiastka, co oznacza, że na jej podstawie możliwa jest analiza jakościowa. Natomiast

intensywność promieniowania o danej długości fali jest proporcjonalna do stężenia analitu w próbce, na jej podstawie możliwa jest zatem analiza ilościowa. Zależność intensywności promieniowania od stężenia analitu w próbce musi zostać ustalona na podstawie badań.

Zasadnicze elementy aparatury spektrometrów emisyjnych, również omawianej techniki ICP-OES, to atomizer – źródło wzbudzenia zazwyczaj z układem wprowadzania próbki, układ wychwytyjący i segregujący promieniowanie wtórne (charakterystyczne) oraz detektor i rejestrator.

Ze względu na liczne publikacje dotyczące tej techniki, zarówno krajowe [8, 9, 10, 11, 12] (w tym również w „Problemach Kryminalistyki”), jak i zagraniczne [13, 14], autorzy uznali, że informacje szczegółowe dotyczące elementów aparatury oraz przebiegu procesu analizy tą techniką zostaną w prezentowanym artykule pominięte.

Interferencje w metodzie ICP-OES i metody ich eliminacji

Jak każda metoda również optyczna spektrometria emisyjna obarczona jest interferencjami. W przypadku tej techniki zasadniczo wymienia się dwa rodzaje interferencji: interferencje spektralne oraz interferencje niespektralne [9, 10].

Występowanie interferencji spektralnych wynika z faktu, iż ICP-OES jest techniką wielopierwiastkową, co oznacza, że podczas analizy emitowana jest bardzo duża ilość linii charakterystycznego promieniowania. Wśród tego rodzaju interferencji wymienić można następujące zjawiska:

- występowanie tła stałego, czyli jednolitej zmiany intensywności tła,
- występowanie tła zmiennego (w czasie) wynikającego z nakładania się linii analitu i interferenta emitującego silne promieniowanie, którego obecność w próbce w dużym stężeniu objawia się znacznym poszerzeniem sygnału,
- występowanie tła złożonego wynikającego m.in. z obecności w próbce interferenta emitującego widmo ciągle obok linii analitu, co objawia się różną intensywnością tła po obu stronach linii analitu,
- nakładanie się linii emisyjnych analitu i interferenta, związane z niedostatecznie dobrą rozdzielczością spektrometru, występujące wtedy, gdy linie analitu i interferenta znajdują się w określonym zakresie długości fali przepuszczanym przez szczelinę siatki dyfrakcyjnej.

Istnieje kilka sposobów umożliwiających minimalizowanie niekorzystnego wpływu tych efektów, np.:

- zastosowanie jednopunktowej korekcji tła,
- wybór innej niż linia obarczona interferencjami linii spektralnej analitu,
- pomiar intensywności tła w dwóch punktach po obu stronach linii analitu,

- zastosowanie wieloskładnikowej korekcji spektralnej, w której przyjmuje się widmo próbki jako złożenie widm analitu, interferenta i ślepej próby i po zarejestrowaniu widm wzorcowych dla każdego z tych składników, na podstawie algorytmu matematycznego rozdzielane są poszczególne linie spektralne.

Interferencje niespektralne to zakłócenia sygnału analitu wywołane najczęściej matrycą próbki, dlatego też często nazywa się je efektami matrycowymi, pojawiają się wtedy, gdy matryca próbki jest różna od matrycy wzorców. Efekty te wynikają częściowo z orientacji zastosowanego palnika plazmowego, tzn. systemu aksjalnego, który pozwala na obniżenie granic wykrywalności pierwiastków, ale ogranicza jednocześnie zakres prostoliniowości krzywej kalibracyjnej i powoduje zwiększenie, w porównaniu z systemem radialnym, wpływu matrycy na wynik oznaczenia. Objawiają się one różnicą pomiędzy intensywnością sygnału analitu znajdującego się w próbce wspólnie z innymi pierwiastkami a intensywnością sygnału analitu znajdującego się w roztworze jednopierwiastkowym. Różnica ta może być zarówno dodatnia, jak i ujemna, czyli efekty matrycowe mogą powodować zarówno zwiększenie, jak i zmniejszenie sygnału analitu. Klasycznym przykładem efektu matrycowego obniżającego sygnał analitu jest wpływ kwasów nieorganicznych. Badania wykazały [9], że największe osłabienie sygnału powoduje obecność kwasu siarkowego (VI), natomiast najmniejszy wpływ na wielkość sygnału ma kwas azotowy (V). Efekty te są bezpośrednio związane z właściwościami roztworów próbek, takimi jak lepkość roztworu próbki, od której zależy efektywność pracy nebulizera (efektywność rozpylania), oraz gęstość powstałego z roztworu aerozolu i wielkość jego cząstek, która skutkować może zmianami w transporcie aerozolu do plazmy. Efekty matrycowe mogą również wynikać ze zmiany warunków wzbudzenia atomów w palniku plazmowym.

Niekorzystny wpływ matrycy można wyeliminować lub przynajmniej ograniczyć na kilka sposobów. Jednym z nich jest zastosowanie tej samej matrycy we wszystkich analizowanych roztworach, czyli w roztworach wzorcowych, służących do wykonania krzywej kalibracji, roztworze ślepej próby, który w rzeczywistości jest roztworem samej matrycy, oraz w roztworze próbki. Metoda ta jest jednak często trudna do zastosowania ze względu na złożoność matrycy większości próbek.

Inną metodą ograniczenia efektów matrycowych jest rozcieńczenie próbki. Matryca ulega wówczas rozcieńczeniu, w związku z czym jej wpływ maleje, jednakże rozcieńczeniu ulega również analit, wskutek czego zmniejsza się czułość oznaczeń i pojawia się ryzyko, że oznaczenie analitu nie będzie możliwe ze względu na niski poziom jego stężenia.

Kolejną metodą ograniczenia wpływu matrycy próbki na wynik oznaczenia jest zastosowanie tzw. warunków

odpornych pracy spektrometru, czyli takich, przy których zmiana matrycy próbki nie powoduje zmiany intensywności sygnału. Warunki te dotyczą przede wszystkim takich parametrów jak moc plazmy, która jest wyższa w porównaniu z warunkami standardowymi, oraz prędkość przepływu gazu nośnego. Przy zastosowaniu warunków odpornych gaz przepływa wolniej przez nebulizator, zatem próbka dłużej przebywa w układzie (przede wszystkim w plazmie). Mniejsza prędkość gazu przy wylocie nebulizera powoduje natomiast słabsze zasysanie próbki, czyli również mniejszą ilość aerozolu. Wszystkie te efekty prowadzą do zmniejszenia wpływów matrycy.

Jeszcze inną metodą eliminacji efektów matrycy jest zastosowanie podczas oznaczeń metody wzorca wewnętrznego, przy czym przez pojęcie wzorca wewnętrznego w przypadku badań techniką ICP-OES rozumie się pierwiastek (bądź pierwiastki), który nie jest obecny w analizowanych próbkach, nie reaguje ani z analitem, ani z żadnym innym składnikiem próbki, jest stabilny w roztworze, jego linie analityczne są wolne od interferencji spektralnych i podczas analizy zachowuje się podobnie do analitu. W metodzie tej otrzymany sygnał analityczny, zdefiniowany jako stosunek sygnału uzyskanego dla analitu do sygnału uzyskanego dla wzorca wewnętrznego, jest wolny od wpływów matrycy, które w taki sam sposób oddziałują na sygnał analitu i wzorca wewnętrznego, oraz jest proporcjonalny do stężenia analitu w próbce.

Wartości poszczególnych parametrów pracy spektrometru właściwe dla tzw. warunków odpornych oraz stosowanych w metodzie wzorca wewnętrznego zostaną przedstawione w części eksperymentalnej („Warunki operacyjne metody”).

W praktyce laboratoryjnej zwykle jedna metoda korekcji interferencji nie wystarcza, dlatego najczęściej stosuje się kombinację kilku możliwych do zastosowania metod, np. analizie poddaje się roztwory o optymalnym rozcieńczeniu i w miarę możliwości dopasowanej matrycy, przy ustawieniu warunków odpornych pracy spektrometru i zastosowaniu metody wzorca wewnętrznego.

Spektrometr ICP-OES Optima 3100XL firmy PERKIN ELMER

Spektrometr ICP-OES Optima 3100XL firmy PERKIN ELMER [15] znajdujący się w Zakładzie Fizykochemii CLKP wyposażony jest w segmentowany detektor półprzewodnikowy ze sprzężeniem SCCD pracującym dla długości fali w zakresie ultrafioletu od 165 do 403 nm. Ponadto spektrometr ma koncentryczny nebulizator Meinhard C firmy J E MEINHARD ASSOCIATES INC CALIFORNIA, szklaną komorę mgielną oraz aksjalny (poziomy) system obserwacji plazmy. Praca spektrometru oraz parametry analizy kontrolowane są za pośrednictwem komputera z oprogramowaniem ICP WinLab firmy PERKIN ELMER.

Podczas oznaczeń stosuje się zazwyczaj standardowe warunki pracy aparatu, istnieje też możliwość zastosowania tzw. warunków odpornych, których główną cechą jest zwiększenie mocy plazmy i zmniejszenie przepływu gazu przez nebulizer.

Wybrane elementy walidacji metody

Walidacja to proces sprawdzenia i potwierdzenia, że opracowana metoda prowadzi do osiągnięcia założonego celu analizy [11, 16]. Innymi słowy walidacja metody oznaczania danego analitu sprowadza się do udowodnienia, że metoda ta jest odpowiednia do oznaczenia tego właśnie analitu w takim zakresie stężeń, w jakim analit ten może występować w próbce. Walidacja uzasadnia też stosowanie metody w analizach rutynowych oraz potwierdza wiarygodność wyników.

Sam proces walidacji jest najczęściej skomplikowany, długotrwały i wymagający wielu eksperymentów, których przebieg zależy od tego, jaką metodę chce się walidować, to znaczy na przykład od tego, jakie próbki poddaje się analizie oraz jaką analizę (jakościową, ilościową, półilościową) chce się wykonać. Ze względu na fakt, iż cel prezentowanej pracy to oznaczanie śladowych ilości pierwiastków, niezbędne było wyznaczenie takich parametrów walidacji jak: precyzja, dokładność, czułość, granica wykrywalności oraz granica oznaczalności.

Część eksperymentalna

Warunki operacyjne metody

Ze względu na spodziewany niski poziom stężeń pierwiastków zanieczyszczających miedź w kablach miedzianych do analizy należy przygotować roztwory z możliwie dużej naważki miedzi. Oznacza to, że matryca próbki będzie wówczas zawierała dużą ilość miedzi, np. przy naważce o masie 1,5 g, roztworzonej w kwasie azotowym, w kolbie o pojemności 20 ml stężenie miedzi będzie wynosiło ok. 6%. Przy tak dużym stężeniu miedzi w stosunku do stężenia analitów należy się spodziewać wystąpienia interferencji niespektralnych. Opierając się na wcześniejszej publikacji [9], aby zminimalizować te interferencje i jednocześnie zwiększyć czułość metody postanowiono w badaniach zastosować tzw. warunki odporne pracy aparatu oraz użyć itru jako wzorca wewnętrznego. Pierwiastek ten nie występuje w badanym materiale, jest stabilny w roztworze, a jego zastosowanie pozwala uzyskać dokładne i precyzyjne wyniki oznaczeń. Jako linię odniesienia wykorzystano linię 371,029 nm. W tabeli 2 zestawiono parametry pracy spektrometru stosowane w standardowych warunkach pracy aparatu, w warunkach odpornych oraz w metodzie wzorca wewnętrznego.

Przygotowanie próbek

Różne publikacje [11, 12, 17, 18] podają różne metody przygotowania próbek miedzi do badań techniką ICP-OES, wszystkie jednak są zgodne co do tego, iż do roztworzenia miedzi najlepiej jest zastosować stężony kwas azotowy (V).

Sposób przygotowania próbki musi uwzględnić masę naważki przewodu miedzianego, ilość zastosowanego do roztworzenia kwasu azotowego (V) oraz pojemność kolby miarowej, w której przygotowany zostanie roztwór. Ze względu na fakt, że anality występują na poziomie śladów, próbka musi być stosunkowo stężona, tak aby możliwe było wykrycie i oznaczenie poszczególnych pierwiastków, zwłaszcza, że należy spodziewać się utrudnień w oznaczeniach związanych z wystąpieniem znaczących efektów matrycowych pochodzących od miedzi. Biorąc pod uwagę powyższe warunki oraz informacje dotyczące przygotowania próbek miedzi do badań techniką ICP-OES zawarte w literaturze [11, 12, 17, 18], ustalono następujący schemat przygotowania próbki:

- odcięcie fragmentu przewodu,
- usunięcie izolacji i ekranów (o ile takie występują),
- odważenie fragmentu przewodu miedzianego o masie 1,5 g,
- przemycie fragmentu acetonem w celu odtłuszczenia,
- suszenie,
- umieszczenie odważonego fragmentu w kolbie miarowej o pojemności 20 ml i dodanie porcjami 9 ml kwasu azotowego (V) o stężeniu 65% i czystości SupraPur[®],
- odstawienie próbki na 24 godziny w celu usunięcia tlenków azotu,
- po 24 godzinach dopełnienie roztworu do kreski w kolbie miarowej wodą dejonizowaną.

Analiza jakościowa

W celu identyfikacji pierwiastków śladowych, które mogą występować w żyłach miedzianych, oraz w celu oceny poprawności ustalonego sposobu przygotowania próbek przeprowadzono analizę jakościową techniką ICP-OES trzech próbek różnych przewodów energetycznych miedzianych. Badania przeprowadzono metodą jakościową wykorzystującą pomiar intensywności dwóch najbardziej czułych linii analitycznych dla każdego oznaczanego pierwiastka, stosując standardowe warunki pracy spektrometru.

Na podstawie analizy otrzymanych widm pierwiastki, dla których sygnał jest wyraźnie wyższy od sygnału używanego dla ślepej próby, przedstawiono w tabeli 3, przy czym przy szacowaniu zastosowano trzystopniową ocenę sygnału: +++ oznacza najwyższą zawartość pierwiastka w próbce, ++ oznacza zawartość średnią, + zawartość najniższą.

Tabela 2.

Parametry pracy spektrometru ICP-OES Optima 3100XL firmy PERKIN ELMER
ICP-OES Optima 2100XL PERKIN ELMER working parameters

Parametr	Jednostka	Warunki standardowe	Warunki odporne	Warunki w metodzie wzorca wewnętrznego
Przepływ gazu plazmowego (gazu nośnego)	[l/min]	15	15	15
Przepływ gazu pomocniczego	[l/min]	0,5	0,5	0,5
Przepływ gazu przez nebulizer	[l/min]	0,8	0,6	0,6
Moc plazmy	[W]	1300	1450	1450
Wysokość obserwacji plazmy	[mm]	15	15	15
Przepływ próbki	[ml/min]	1,5	1,5	0,65
Czas opóźnienia	[s]	60	60	50
Liczba powtórzeń		3	3	3
pięciopunktowe zliczanie powierzchni pod pikiem				
dwupunktowa korekcja tła				

Tabela 3.

Wyniki analizy jakościowej miedzianych kabli telekomunikacyjnych

Results of qualitative analysis for copper transmission cables

Pierwiastek	Próbka 1	Próbka 2	Próbka 3
B	+	+	+
Mg	+++	+	+
Al	+	+++	+
Si	+	+	+
Ca	++	++	++
Mn	++	++	++
Fe	++	+++	++
Ag	++	+++	++

Przykładowe widma pierwiastków, których obecność stwierdzono w próbkach zamieszczono na rycinie 8a i 8b, a takich, których obecności nie stwierdzono w próbkach, na rycinie 8c i 8d.

W widmach tych widoczne jest również znaczne podwyższenie tła otrzymane dla próbek w stosunku do tła otrzymanego dla ślepej próby, którą stanowił czysty rozcieńczony kwas azotowy (V). Najprawdopodobniej jest to jeden z efektów matrycowych spowodowany dużym stężeniem miedzi w próbce.

Z laboratoryjnego doświadczenia w badaniach wyrobów miedzianych wynika, że najczęściej jako zanieczyszczenia miedzi i jej stopów występują następujące pierwiastki: krzem i srebro, w ilościach nieco wyższych niż śladowe, oraz żelazo, bor, glin, siarka, magnez, wapń, mangan, cynk i bar w ilościach śladowych. Chcąc zatem oznaczać zanieczyszczenia w miedzianych kablach telekomunikacyjnych i energetycznych, należy przygotować metodę uwzględniającą te pierwiastki.

Na podstawie przeprowadzonych badań, źródeł literaturowych [3, 4] oraz doświadczenia laboratoryjnego Zakładu Fizykochemii CLKP do przygotowania metody analizy wybrano następujące pierwiastki: Mg, Al, Si, Fe, Ca, Zn, Be, Ba, B, Mn, Ag. Zestawienie linii analitycznych, na podstawie których pierwiastki te będą oznaczane oraz odpowiadające im punkty korekcji, przedstawiono w tabeli 4.

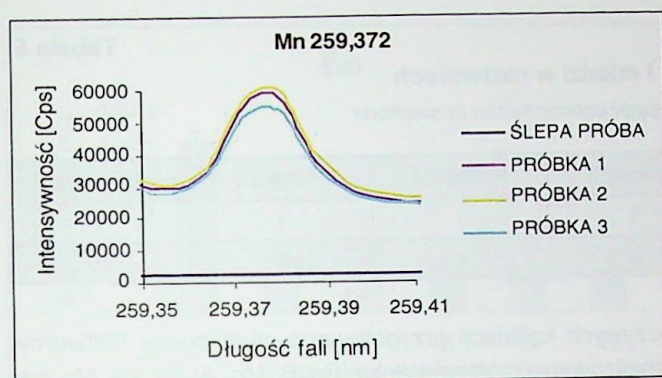
Efekty matrycowe

W celu identyfikacji efektów matrycowych analizie poddano serię sześciu roztworów o jednakowym stężeniu (1 mg/l) wszystkich oznaczanych pierwiastków (Be, B, Mg, Al, Si, Ca, Mn, Fe, Zn, Ag, Ba). Roztwory różniły się stężeniem miedzi (tab. 5).

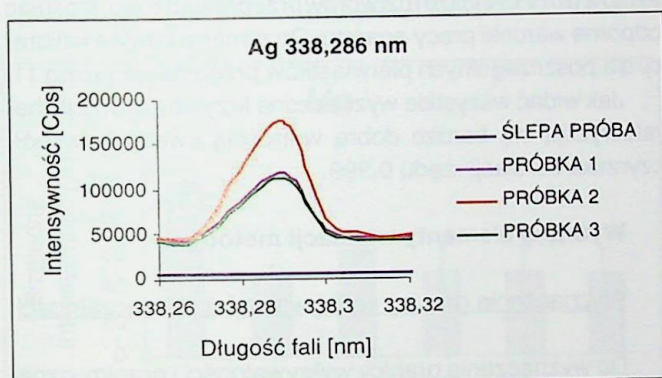
Roztwory badano, stosując standardowe warunki pracy spektrometru (podane w tabeli 2), a do identyfikacji efektów matrycowych posłużono się intensywnością sygnałów otrzymanych dla oznaczanych pierwiastków znajdujących się w roztworach o matrycy zawierającej miedź (ryc. 9).

Na podstawie analizy otrzymanych widm stwierdzono, że obecność miedzi w matrycy próbki powoduje istotne obniżenie sygnału. Zjawisko takie widoczne jest dla większości oznaczanych pierwiastków.

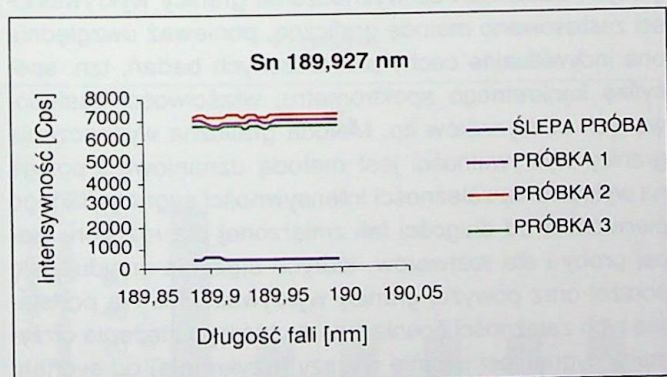
Dla magnezu widoczne jest znaczne obniżenie sygnału, natomiast nie występuje zjawisko podwyższenia poziomu tła. Efekt podwyższenia poziomu tła jest widoczny dla krzemu, przy czym również występuje znaczne obniżenie sygnału tego pierwiastka. Wyniki pomiarów otrzymane dla próbek o matrycy zawierającej miedź przeliczono na względne procentowe intensywności, przyjmując jako 100% intensywność otrzymaną dla danego pierwiastka znajdującego się w próbce niezawierającej miedzi. Graficzne przedstawienie wpływu matrycy na wynik analizy poszczególnych pierwiastków zaprezentowano w postaci wykresów intensywności względnej w zależności od stężenia miedzi w matrycy.



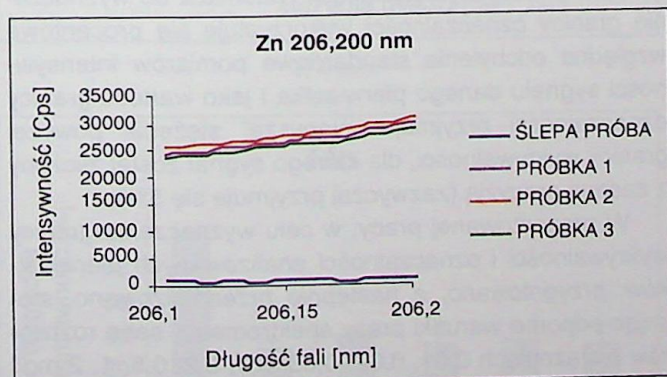
a) sygnał manganu



b) sygnał srebra



c) brak sygnału cyny



d) brak sygnału cynku

Ryc. 8. Przykładowe widma pierwiastków otrzymane w wyniku analizy jakościowej próbek miedzianych kabli telekomunikacyjnych

Fig. 8. Sample elemental spectra resulting from qualitative analysis of copper transmission cable specimens

Tabela 4.

Zestawienie linii analitycznych pierwiastków oraz odpowiadających im punktów korekcji

Collation of elemental analytical lines and corresponding correlation points

Pierwiastek	Linia (nm)	Punkty korekcji (nm)
Be	313,101*	313,079; 313,136
	313,042	313,014; 313,071
B	249,677	249,702; 249,651
	249,772	249,746; 249,797
Mg	285,213	285,187; 285,239
	279,077	279,051; 279,103
Al	308,215	308,187; 308,243
	394,401	394,365; 394,437
Si	251,604	251,587; 251,634
	212,412	212,939; 212,431
Ca	317,933	317,904; 317,962
	315,887	315,908; 315,858
Zn	206,200	206,181; 206,219
	213,857	231,837; 213,877
Mn	257,610	257,586; 257,634
	259,372	259,348; 259,396
Fe	238,204	238,182; 238,226
	239,562	239,540; 239,584
Ag	328,068	328,039; 328,098
	338,289	338,258; 338,320
Ba	233,527	233,548; 233,506
	230,425	230,446; 230,404

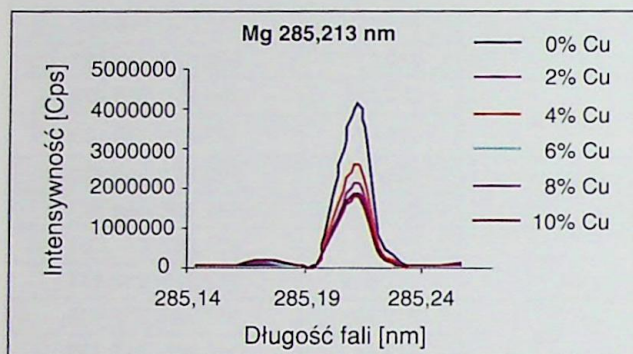
* Pogrubioną czcionką zaznaczono linię wybraną do analizy ilościowej

Jak widać na rycinie 10 obecność dużego stężenia miedzi w matrycy próbki wyraźnie wpływa na intensywności sygnałów wszystkich oznaczanych pierwiastków, powodując ich znaczne obniżenie. Na podstawie zastosowanego w badaniach zakresu stężeń miedzi nie jest możliwe określenie trendu zależności względnej intensywności sygnału analitu od stężenia miedzi w matrycy, możliwe jest jednak stwierdzenie, że w badanym zakresie stężeń tego pierwiastka w matrycy próbki efekt obniżenia sygnału utrzymuje się na tym samym poziomie i nie jest zależny od stężenia miedzi w matrycy. Ponadto z przedstawionych wykresów wynika, że dla takich pierwiastków jak krzem, beryl i bar efekt ten ma bardzo silny wpływ na intensywność sygnału, powodując jego obniżenie o około 70–80%. Dla boru, manganu, wapnia i żelaza obniżenie to jest mniejsze i wynosi około 50–60%. Natomiast najmniejsze obniżenie sygnału zaobserwowano dla glinu i magnezu, które wynosi około 40%. Zjawiska te mogą wynikać ze zwiększonej gęstości i lepkości roztworu, co wpływa na ilość atomów w stanie wzbudzonym obecnych w plazmie, co z kolei prowadzi do osłabienia efektywności nebulizacji, a następnie osłabienia sygnału analitu.

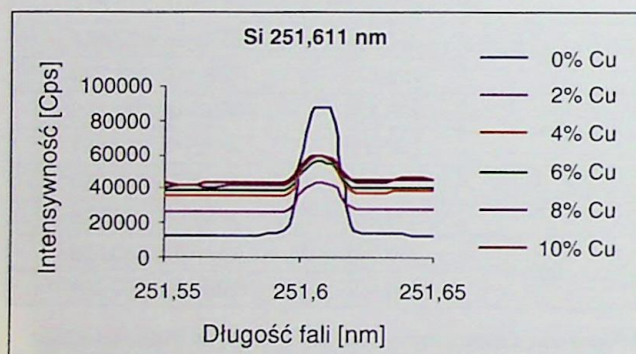
Tabela 5.

Zestawienie stężeń analitów i miedzi w roztworach
Collation of analysed elements and copper concentration in solutions

Próbka	Próbka 1	Próbka 2	Próbka 3	Próbka 4	Próbka 5	Próbka 6
stężenie analitu [mg/l]	1	1	1	1	1	1
stężenie miedzi [%]	0	2	4	6	8	10



a) obniżenie sygnału magnezu



b) podwyższenie tła oraz obniżenie sygnału krzemu

Ryc. 9. Efekty matrycowe na przykładzie widm magnezu i krzemu

Fig. 9. Matrix effects observed in exemplary spectra of magnesium and silicon

Tak duży wpływ matrycy wymaga zastosowania metod korekcji. Najprostszą metodą minimalizacji efektów matrycowych jest rozcieńczanie próbki, jednak w przypadku prezentowanej pracy metoda ta nie może być zastosowana ze względu na niski poziom oznaczanych pierwiastków. Rozcieńczenie próbki spowodowałoby zmniejszenie efektów matrycowych, ale również mogłoby spowodować utratę możliwości oznaczenia analitów.

Innymi metodami korekcji efektów matrycowych jest zastosowanie odpornych warunków pracy spektrometru oraz zastosowanie metody wzorca wewnętrznego podczas oznaczeń (tab. 2).

Kalibracja

Metoda ICP-OES jest metodą względną, co oznacza, że do oznaczenia danego pierwiastka konieczne jest wykreślenie krzywej kalibracyjnej. W celu wyznaczenia

krzywych kalibracji przygotowano serię pięciu roztworów analizowanych pierwiastków (Be, B, Mg, Al, Si, Ca, Mn, Fe, Zn, Ba) o stężeniach 0,1, 0,2, 0,5, 1 i 2 mg/l w 30% kwasie azotowym(V). Analizę roztworów przeprowadzono, stosując odporne warunki pracy aparatu. Otrzymane krzywe kalibracji dla poszczególnych pierwiastków przedstawia rycina 11.

Jak widać wszystkie wyznaczone krzywe kalibracji charakteryzują się bardzo dobrą wartością kwadratu współczynnika korelacji rzędu 0,999.

Wybrane elementy walidacji metody

Wyznaczenie granicy wykrywalności i oznaczalności

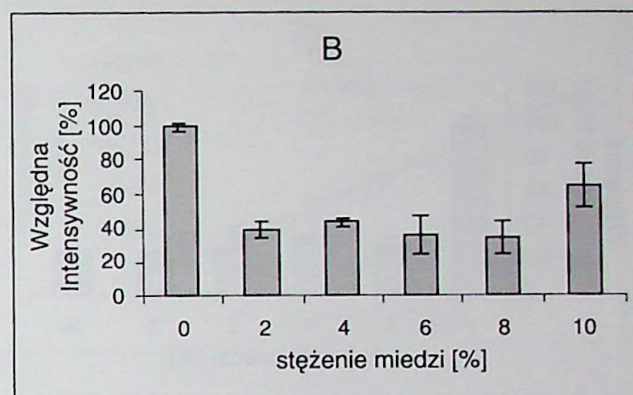
Do wyznaczenia granicy wykrywalności i granicy oznaczalności można zastosować wiele metod. W prezentowanych badaniach do wyznaczenia granicy wykrywalności zastosowano metodę graficzną, ponieważ uwzględnia ona indywidualne cechy prowadzonych badań, tzn. specyfikę konkretnego spektrometru, właściwości zastosowanych odczynników itp. Metoda graficzna wyznaczenia granicy wykrywalności jest metodą uznaniową i polega na wykreśleniu zależności intensywności sygnału danego pierwiastka od długości fali zmierzonej dla roztworu ślepej próby i dla roztworów, których stężenia znajdują się poniżej oraz powyżej granicy wykrywalności. Na podstawie tych zależności ocenia się, dla którego stężenia otrzymany sygnał jest istotnie wyższy (trzykrotnie) od sygnału otrzymanego dla ślepej próby i to stężenie uznaje się za wartość granicy wykrywalności. Natomiast do wyznaczenia granicy oznaczalności wykorzystuje się procentowe względne odchylenie standardowe pomiarów intensywności sygnału danego pierwiastka i jako wartość granicy oznaczalności przyjmuje „pierwsze” stężenie powyżej granicy wykrywalności, dla którego sygnał został zliczony z zadaną precyzją (zazwyczaj przyjmuje się 5%).

W prezentowanej pracy, w celu wyznaczenia granicy wykrywalności i oznaczalności analizowanych pierwiastków, przygotowano, a następnie przeanalizowano, stosując odporne warunki pracy spektrometru, serię roztworów o stężeniach 0,01, 0,02, 0,05, 0,1, 0,2, 0,5, 1, 2 mg/l w 30% kwasie azotowym SupraPur®.

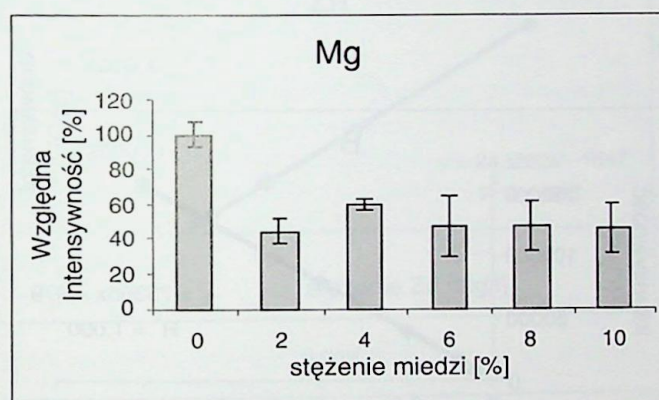
Na rycinie 12 przedstawiono widma otrzymane w wyniku pomiarów, przy czym widma te zostały wykreślone tylko dla tych stężeń pierwiastków, które są niezbędne do wyznaczenia granicy wykrywalności.



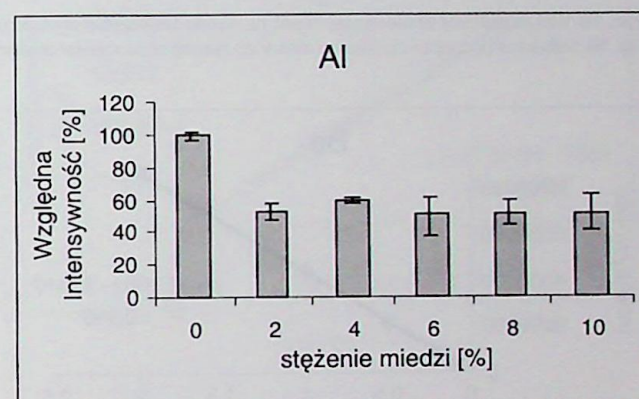
a) beryl



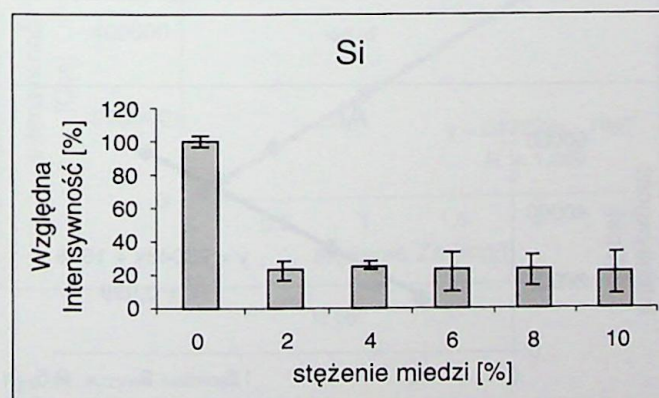
b) bor



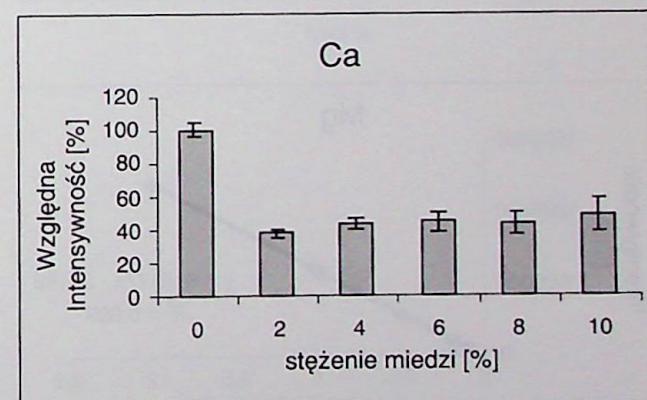
c) magnez



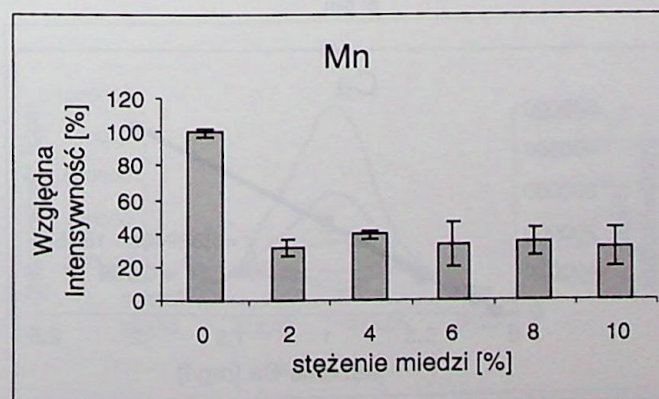
d) glin



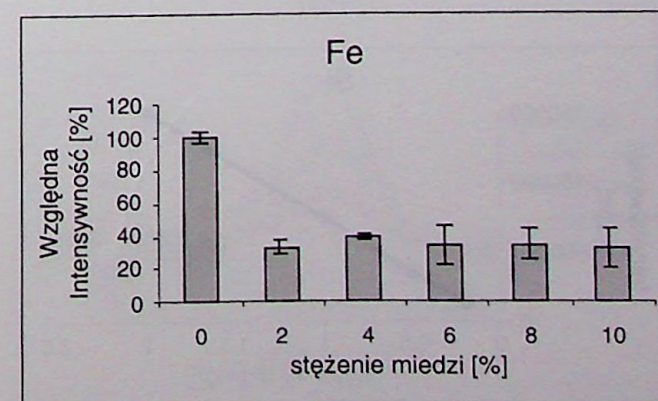
e) krzem



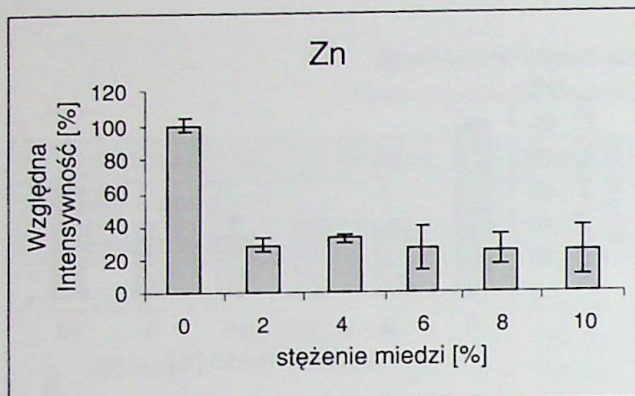
f) wapń



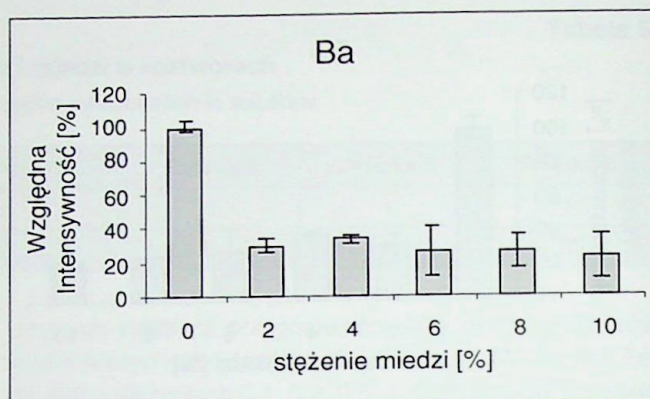
g) mangan



h) żelazo

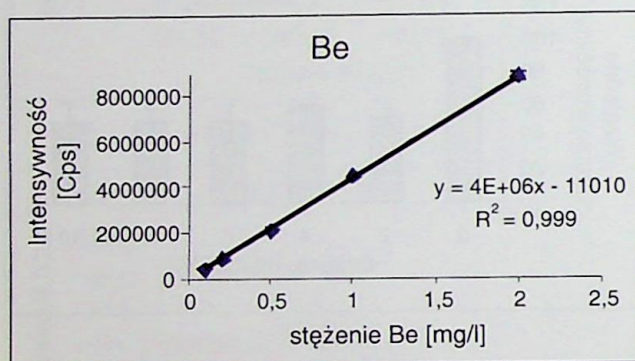


i) cynk

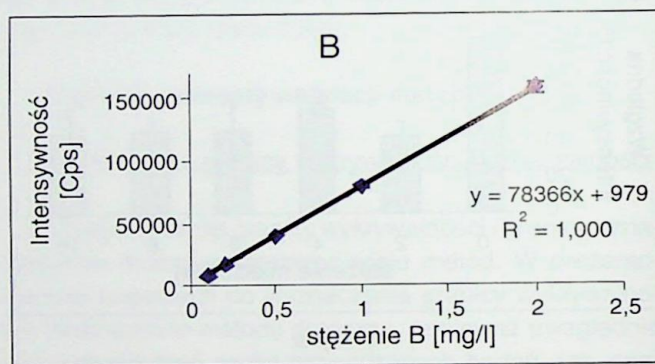


j) bar

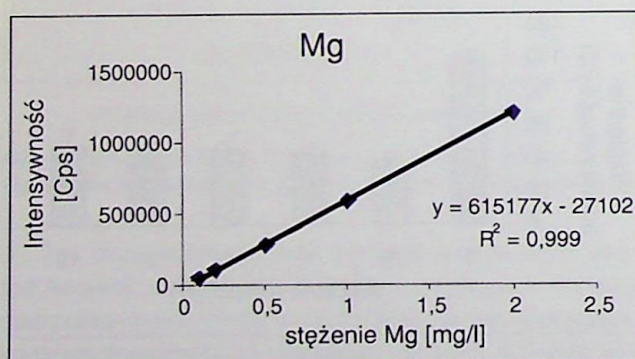
Ryc. 10. Wpływ matrycy zawierającej miedź na wyniki oznaczeń pierwiastków
 Fig. 10. Influence of copper containing matrix on results of elemental determination



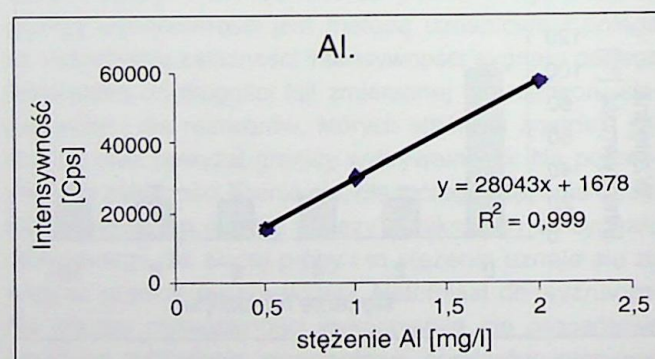
a) beryl



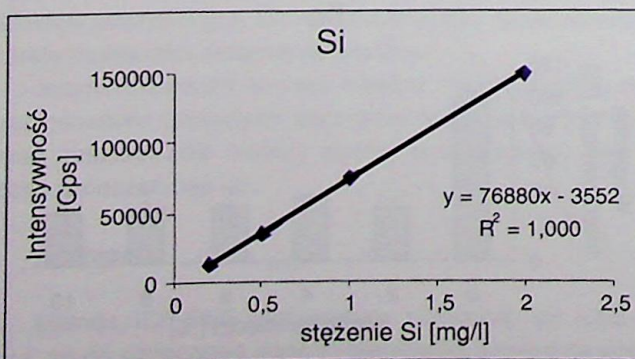
b) bor



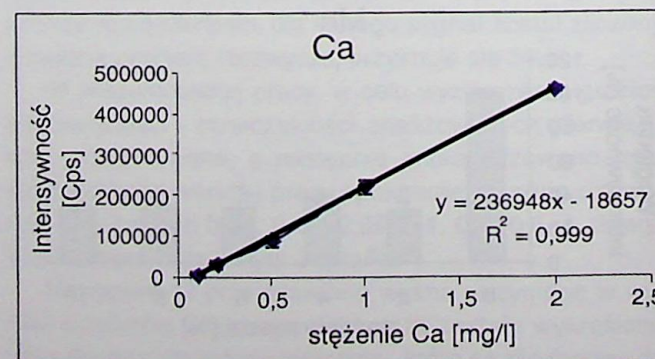
c) magnez



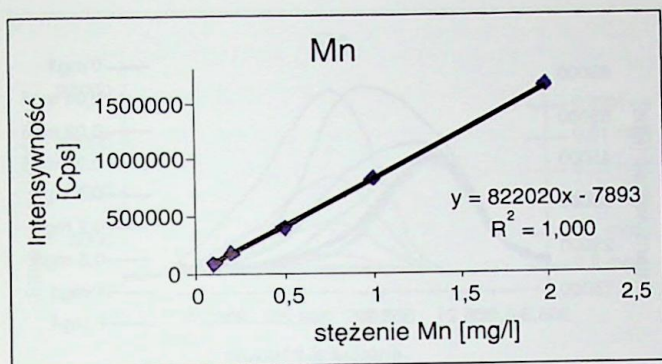
d) glin



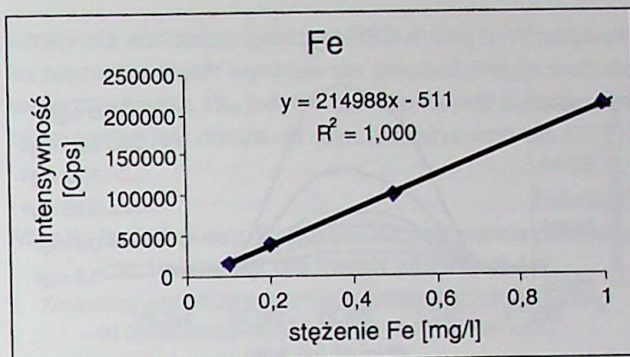
e) krzem



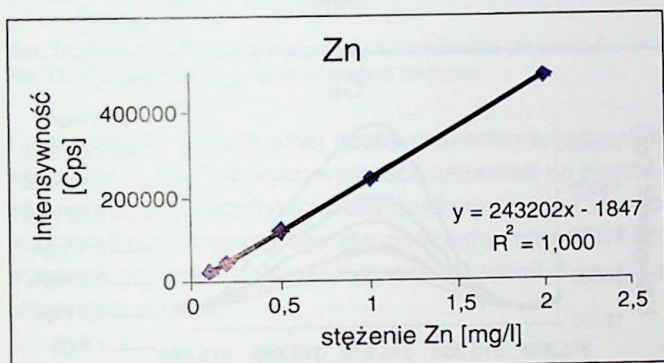
f) wapń



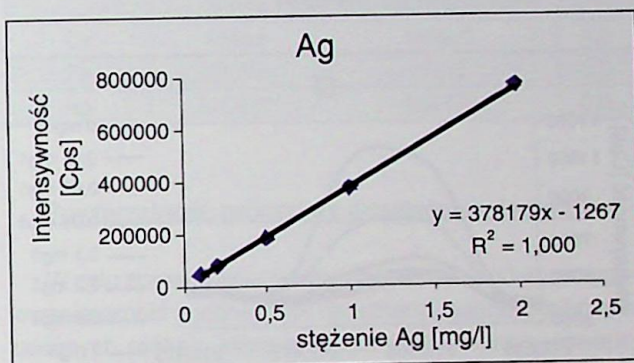
g) mangan



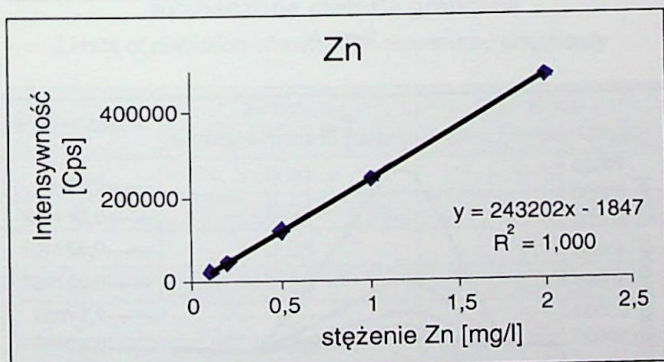
h) żelazo



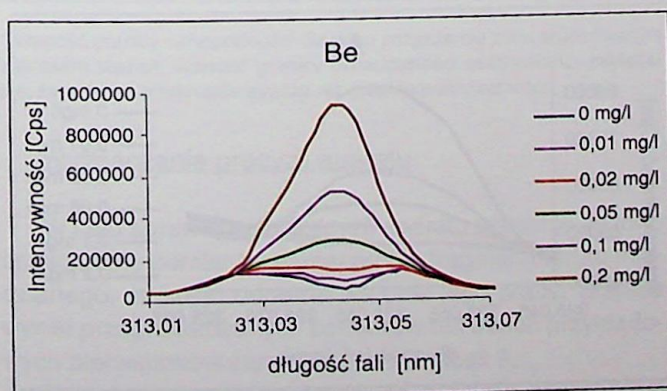
i) cynk



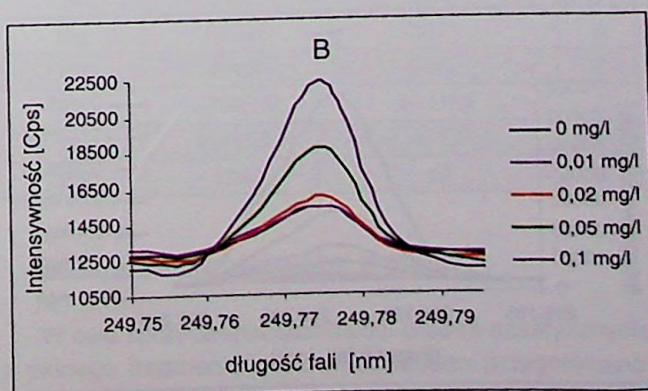
j) srebro



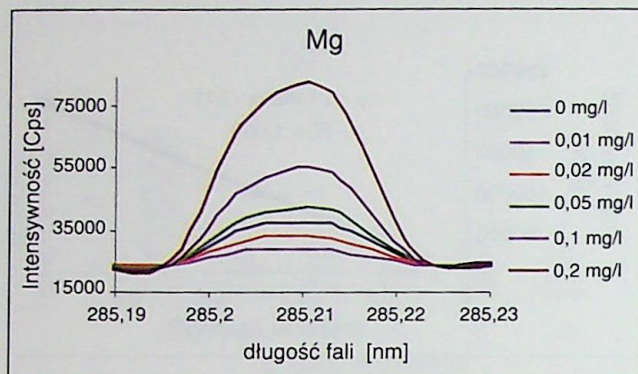
k) bar

Ryc. 11. Krzywe kalibracji
Fig. 11. Calibration curves

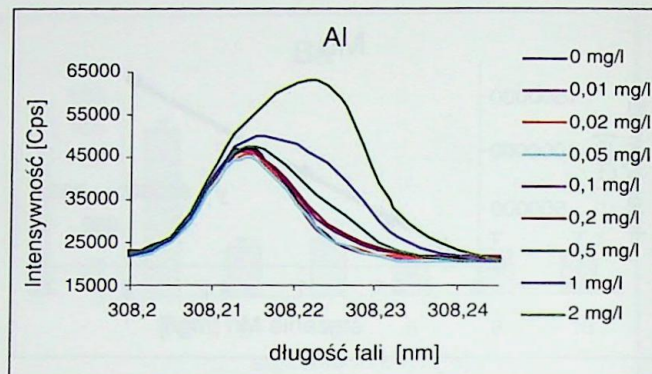
a) beryl



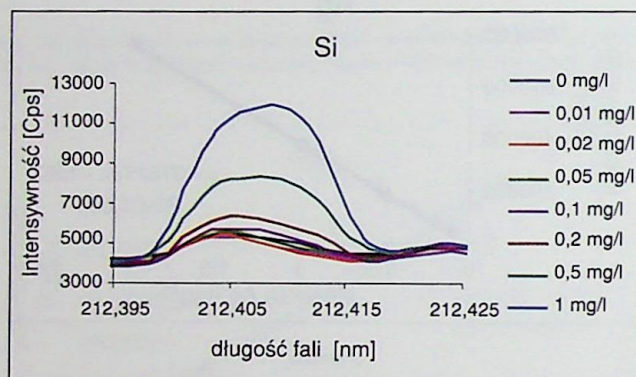
b) bar



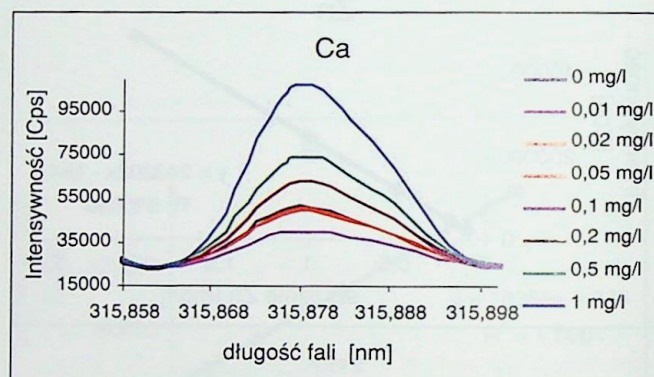
c) magnez



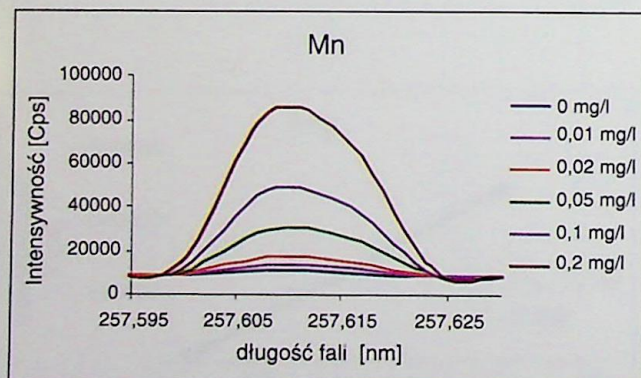
d) glin



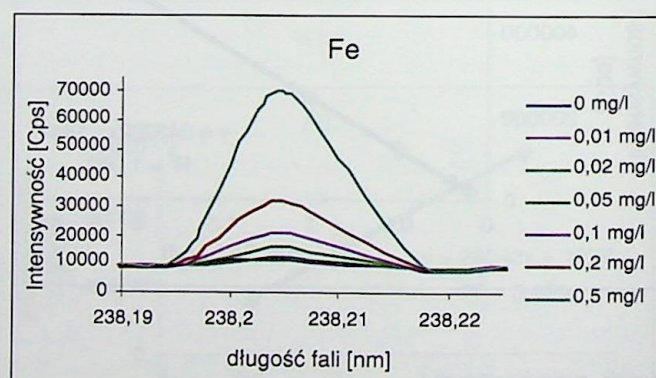
e) krzem



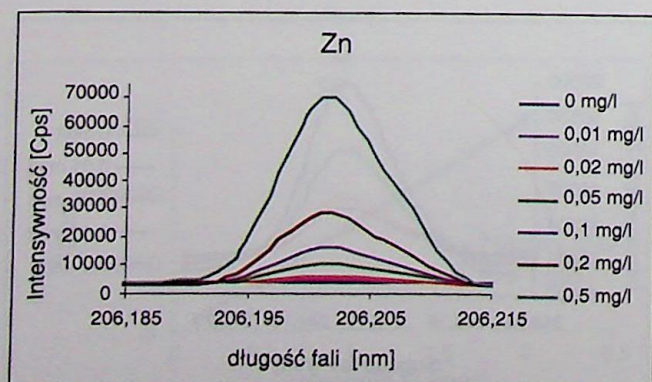
f) wapń



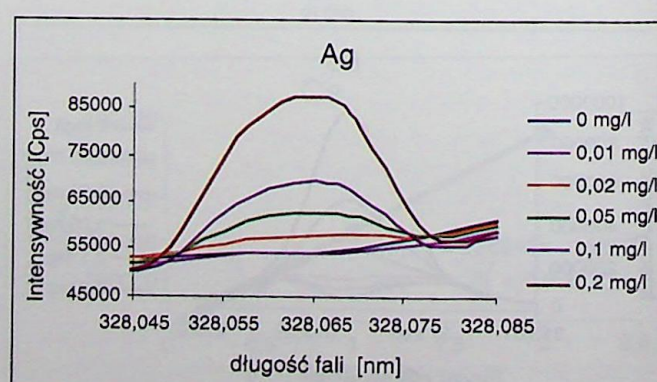
g) mangan



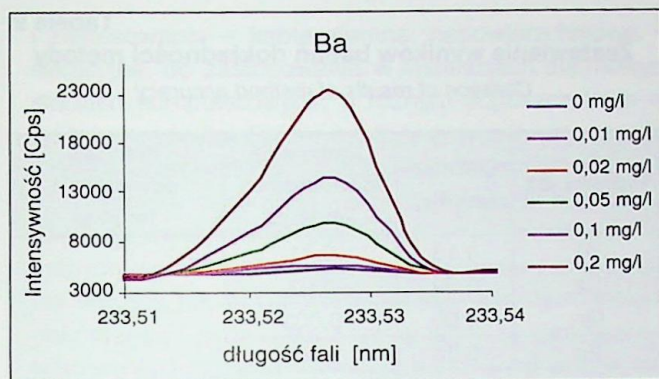
h) żelazo



i) cynk



j) srebro



k) bar

Ryc. 12. Graficzne wyznaczenie granicy wykrywalności pierwiastków
Fig. 12. Graphical determination of limits of detection

Na podstawie wizualnej oceny prezentowanych widm wyznaczono granice wykrywalności, natomiast na podstawie względnego odchylenia standardowego wyrażonego w procentach otrzymanego dla pomiarów intensywności wyznaczono granice oznaczalności. W tabeli 6 podano otrzymane wartości.

Tabela 6.

Granice wykrywalności i oznaczalności pierwiastków wyznaczone metodą graficzną

Limits of detection of elements determined graphically

Pierwiastek	Granica wykrywalności [mg/l]	Granica oznaczalności [mg/l]
Be	0,01	0,05
B	0,05	0,10
Mg	0,05	0,10
Al	2,00	6,00*
Si	0,20	0,50
Ca	0,10	0,50
Mn	0,02	0,05
Fe	0,05	0,10
Zn	0,02	0,05
Ag	0,05	0,10
Ba	0,02	0,05

* Wartość granicy oznaczalności dla glinu znajduje się poza analizowanym zakresem stężeń. Wartość granicy oznaczalności oszacowano, zakładając, że jest ona trzykrotnie wyższa niż granica wykrywalności.

Wyznaczenie precyzji aparatu

W celu sprawdzenia precyzji aparatu przeprowadzono ośmiokrotny pomiar tej samej próbki fragmentu drutu miedzanego, stosując odporne warunki jego pracy. Średnie wyniki przeprowadzonych pomiarów dla trzech przykładowych pierwiastków zamieszczono w tabeli 7.

Powyższe wyniki pokazują, że precyzja aparatu jest bardzo dobra. Zwyczajowo za graniczną wartość precyzji

uznaje się wartość procentową RSD równą 5. W przypadku prezentowanych wyników dla żelaza i srebra wartość ta nie przekracza 1%, jedynie dla wapnia jest wyższa, niemniej jednak jest niższa niż dopuszczalna wartość 5%.

Tabela 7.

Wyniki badań precyzji aparatu na podstawie pomiaru intensywności dla trzech pierwiastków

Results of examination of instrumentation accuracy basing on measurements of intensity of three elements

Pierwiastek	Intensywność [Cps]	Odchylenie standardowe [Cps]	RSD [%]
Ca	45468	1692,0	4,0
Fe	19359	192,0	1,0
Ag	175487	1034,0	0,6

Powtarzalność procedury przygotowania próbki

W celu sprawdzenia powtarzalności procedury przygotowania próbki z jednej żyły miedzianej pobrano pięć niezależnych próbek, które po odpowiednim przygotowaniu poddano analizie. Roztwory analizowano przy ustawieniu odpornych warunków pracy aparatu. Średnie wyniki pomiarów intensywności sygnałów poszczególnych pierwiastków zamieszczono w tabeli 8.

Wyniki przeprowadzonych badań wykazują dobrą, nieprzekraczającą 5% precyzję dla większości oznaczanych pierwiastków. Jedynie dla baru precyzja przygotowania próbki przekracza wartość 5%.

Tabela 8.

Powtarzalność procedury przygotowania próbki na podstawie pomiaru intensywności pierwiastków

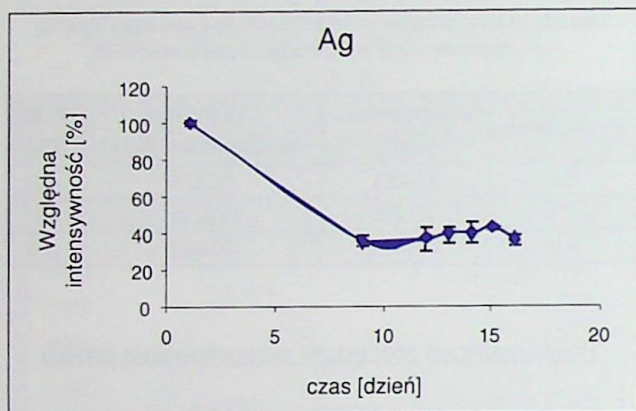
Repeatability of procedure of sample preparation basing on measurements of intensity of elements

Pierwiastek	Intensywność [Cps]	Odchylenie standardowe [Cps]	RSD [%]
Mg	27175	811	3
Si	4462	228	5
Ca	104726	3071	3
Mn	56367	1082	2
Zn	23796342	402162	2
Ag	124869	1727	1
Ba	160	10	6

Badanie stabilności próbki w czasie

W celu sprawdzenia stabilności próbek analitycznych z jednego fragmentu drutu miedzianego przygotowano sześć roztworów. Każdy z tych roztworów był przygotowywany w dokładnie taki sam sposób, ale w różnym czasie.

Podobnie jak w przypadku wcześniej opisanych badań, podczas analizy zastosowano odporne warunki pracy aparatu. W wyniku analizy stwierdzono, że powyżej poziomu wykrywalności metody w badanych próbkach występuje tylko srebro, w związku z tym stabilność próbki określono na podstawie intensywności sygnału tego pierwiastka.



Ryc. 13. Stabilność próbki w czasie na podstawie oznaczenia srebra
Fig. 13. Stability of specimen in time basing on determination of argent

Jak wskazuje wykres zmiany względnej intensywności sygnału w zależności od „wieku” próbki (ryc. 13), upływ czasu powoduje znaczne obniżenie sygnału, nawet o około 60%, przy czym jest ono jednakowe dla wszystkich próbek przygotowanych wcześniej niż jeden dzień przed analizą. Efekt taki może być spowodowany adsorpcją srebra na wewnętrznych powierzchniach kolby, która szybko następuje w pierwszych dniach po przygotowaniu próbki, a następnie po osiągnięciu stanu równowagi utrzymuje się na stałym poziomie.

Przeprowadzone badania wykazują, że upływ czasu ma bardzo niekorzystny wpływ na wyniki badań, dlatego też próbki należy poddawać analizie bezpośrednio po przygotowaniu.

Dokładność

Za względu na brak dostępności certyfikowanego materiału referencyjnego do wyznaczenia dokładności przygotowanej metody wykorzystano wzorzec metalicznej miedzi w postaci drutu firmy Johnson Matthey Chemicals Limited, z którego odcięto fragment o masie 1,5 g i przygotowano roztwór analityczny, który poddano analizie w warunkach odpornych pracy spektrometru. Wyniki pomiarów po przeliczeniu na mg/kg zamieszczono w tabeli 9.

Dla wszystkich pierwiastków poza glinem uzyskano dobrą dokładność oznaczeń. Zawartości pierwiastków uzyskane w wyniku badań nie przekraczają stężenia podanego jako wartość odniesienia. Jedynie dla glinu otrzymany wynik nie jest zgodny z deklarowaną przez producenta wartością.

Tabela 9.

Zestawienie wyników badań dokładności metody

Collation of results of method accuracy

Pierwiastek	Stężenie [mg/kg]	Odchylenie standardowe [mg/kg]	Wartość odniesienia [mg/kg]
Al	4,13	0,41	<1
Ca	0,39	0,03	
Mn	0,06	0,003	
Fe	0,23	0,003	
Ag	0,24	0,01	
Ba	0,09	0,01	

Czułość

W praktyce laboratoryjnej najczęściej do wyznaczenia czułości metody analitycznej wykorzystuje się współczynnik kierunkowy krzywej kalibracji, czyli tangens kąta jej nachylenia. Czułości poszczególnych pierwiastków uzyskane z krzywych kalibracji zestawiono w tabeli 10.

Tabela 10.

Czułość metody

Method sensitivity

Pierwiastek	Czułość [Cps*1/mg]
Be	4000000
Mn	822020
Mg	615177
Ag	378180
Zn	243202
Ca	236948
Fe	214987
Ba	176291
B	78366
Si	76800
Al	28043

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że zastosowana metoda charakteryzuje się największą czułością dla berylu. Jest ona również czuła dla manganu i magnezu, niższe czułości otrzymano dla srebra, cynku, wapnia, żelaza i baru, natomiast najsłabsze wartości tego parametru uzyskano dla boru, krzemu i glinu.

Badania próbek miedzi z kabli telekomunikacyjnych i energetycznych

Badaniom poddano próbki osiemnastu kabli telekomunikacyjnych i energetycznych o różnej grubości, różnej ilości żył – od jednej do dwudziestu, różnym przeznaczeniu

i zastosowaniu – kable ziemne, napowierzchniowe, instalacyjne, do zastosowania w instalacjach alarmowych, sieciach komputerowych, o różnym dopuszczalnym natężeniu prądu itp. Próbkę żył były przygotowane zgodnie z ustaloną procedurą, a następnie poddane analizie z zastosowaniem metody wzorca wewnętrznego oraz warunków odpornych pracy spektrometru. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że w badanych próbkach nie wykryto takich pierwiastków jak: glin, cynk, bar, bor oraz mangan, w związku z tym w tabeli 11 zamieszczono tylko wyniki uzyskane dla magnezu, krzemu, żelaza, wapnia, berylu i srebra, ponieważ ich obecność wykryto w badanych próbkach. Puste wiersze w tabeli oznaczają, że zawartość pierwiastka w próbce była na poziomie niższym od granicy wykrywalności opracowanej metody.

Krzem i beryl oznaczono tylko w pojedynczych próbkach. W większej ilości próbek oznaczono magnez, wapń i żelazo, natomiast w prawie wszystkich próbkach wykryto i oznaczono srebro.

Wyniki badań wskazują, że dwie próbki (nr 2 i nr 3) zawierają magnez i srebro, a nie zawierają żelaza, natomiast w przypadku aż dziesięciu próbek (nr 1, 4, 8, 10, 11, 12, 14, 15, 16, 18) stwierdzono obecność żelaza, a nie stwierdzono obecności magnezu. Mogłoby to wskazywać na wzajemne wykluczanie się obecności tych dwóch pierwiastków w próbkach, jednakże np. w próbce nr 17 występują oba te pierwiastki. Ponadto w dwóch z trzech próbek, w których obecny jest magnez (próbki nr 3 i 17),

stwierdzono obecność wapnia, natomiast w aż siedmiu próbkach (próbki nr 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16) stwierdzono obecność wapnia, a nie stwierdzono obecności magnezu. Wapń częściej występuje w próbkach wspólnie z żelazem (sytuacja taka ma miejsce dla próbek oznaczonych numerami 10, 11, 12, 14, 15, 16 i 17) oraz srebrem (wspólne występowanie tych pierwiastków stwierdzono w siedmiu próbkach, tzn. w próbce nr 3, 10, 11, 12, 14, 15 i 17).

Analizując otrzymane wyniki, należy zwrócić uwagę na zawartości pierwiastków w próbkach 3 i 7. W próbce nr 3, w jako jedynej, stwierdzono obecność krzemu, a w próbce nr 7 obecność berylu. Ponadto próbka nr 3 charakteryzuje się wysokimi zawartościami wapnia i magnezu – zawartości te są o rząd wielkości wyższe niż w przypadku pozostałych próbek. Natomiast o rząd wielkości niższą zawartość srebra w stosunku do innych próbek zaobserwować można w próbce nr 10. Ogólne jednak można powiedzieć, że poza nielicznymi wyjątkami zawartości poszczególnych pierwiastków we wszystkich próbkach utrzymują się na tym samym poziomie i tak: dla magnezu jest to ok. 0,6 mg/kg, dla żelaza ok. 1 mg/kg, dla wapnia ok. 3–4 mg/kg oraz dla srebra (dla którego występują stosunkowo największe wahania) ok. 3–6 mg/kg.

Biorąc pod uwagę ilość pierwiastków, można powiedzieć, że w próbce nr 3 i próbce nr 17, czyli w dwóch na osiemnaście badanych próbek stwierdzono aż cztery pierwiastki zanieczyszczające, podczas gdy najczęściej, bo w siedmiu próbkach (nr 1, 2, 7, 8, 13, 16, 18), występują

Tabela 11.

Zestawienie wyników badań miedzianych kabli telekomunikacyjnych i energetycznych

Collation of results of examination of copper transmission and power cables

Pierwiastek	Be		Mg		Si		Ca		Fe		Ag	
Numer próbki	C [mg/kg]	SD [mg/kg]	C [mg/kg]	SD [mg/kg]	C [mg/kg]	SD [mg/kg]	C [mg/kg]	SD [mg/kg]	C [mg/kg]	SD [mg/kg]	C [mg/kg]	SD [mg/kg]
1									1,2	0,01	4,73	0,13
2			0,367	0,075							5,33	0,29
3			6,17	0,22	1,81	0,13	23,5	0,601			4,52	0,21
4									0,962	0,193		
5											6,16	0,15
6											4,49	0,06
7	0,0479	0,0018									3,5	0,1
8									0,408	0,018	4,41	0,12
9											3,64	0,07
10							3,6	0,096	0,759	0,008	0,76	0,01
11							3,12	0,044	0,685	0,101	2,6	0,07
12							4,18	0,075	0,393	0,021	3,81	0,07
13							3,58	0,057			3,44	0,06
14							3,48	0,028	0,598	0,022	3,45	0,04
15							3,33	0,073	0,415	0,002	4,41	0,13
16							3,36	0,03	0,89	0,059		
17			0,358	0,018			3,94	0,021	0,567	0,008	4,13	0,08
18									0,506	0,004	5,41	0,06

po dwa lub trzy takie pierwiastki, jak to ma miejsce dla próbek oznaczonych numerami 9, 10, 11, 12, 14, 16. Tylko w trzech próbkach stwierdzono obecność jednego pierwiastka (próbki nr 4, 5 i 6).

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań można również stwierdzić, że sześć z osiemnastu próbek (próbki nr 10, 11, 12, 14, 15, 17) jest podobnych do siebie zarówno pod względem obecności pierwiastków zanieczyszczających (żelazo, wapń i srebro), jak i poziomu stężenia, na którym te pierwiastki występują. Zgodność taka występuje również dla próbek oznaczonych numerami 5, 6, 9, w których występuje srebro. Podobna sytuacja ma miejsce w przypadku próbek nr 1 i 18, w których stwierdzono obecność dwóch pierwiastków żelaza i srebra, chociaż w próbce nr 1 zawartość żelaza jest wyższa. Pozostałe próbki można uznać za różne względem siebie i wyżej wymienionych grup, biorąc pod uwagę zarówno występowanie pierwiastka, jak i jego zawartość w próbce.

Podsumowanie

W prezentowanej pracy omówione zostały możliwości badawcze laboratorium związane z wyznaczeniem składów pierwiastkowych metali, a szczególnie w odniesieniu do śladu kryminalistycznego w postaci kabli i przewodów zawierających czystą miedź. Przedstawione zostały również elementy walidacji oraz, co jest bardzo ważne i pomocne dla innych, przykład ich praktycznego zastosowania.

Opisano opracowaną metodykę oznaczania zanieczyszczeń w czystej miedzi wykorzystywanej do produkcji miedzianych przewodów telekomunikacyjnych i energetycznych za pomocą techniki optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą indukcyjnie sprzężoną. Podczas opracowywania metodyki określono procedurę przygotowania próbek do badań, ustalono warunki operacyjne pracy aparatu, wyznaczono podstawowe parametry walidacji metody, a następnie wykonano badania próbek miedzi pobranych z miedzianych kabli telekomunikacyjnych i energetycznych. Przeprowadzone badania pozwoliły zidentyfikować niekorzystnie wpływające na dokładność i precyzję oznaczeń zjawiska związane z wysokim stężeniem miedzi w matrycy, tzw. efekty matrycowe. W celu zminimalizowania tych efektów w trakcie analiz próbek rzeczywistych zastosowano itr jako wzorzec wewnętrzny oraz odporne warunki pracy aparatu. Wykonane badania wykazały również niestabilność w czasie analizy w próbkach, z czego wynika konieczność poddawania próbek analizie bezpośrednio po przygotowaniu. Pomimo opisanych wyżej niekorzystnych efektów udowodniono, że opracowana metoda jest precyzyjna, dokładna i czuła oraz że charakteryzuje się niskimi granicami wykrywalności i oznaczalności.

Badania próbek rzeczywistych wykazały, że opracowana metoda umożliwia porównywanie próbek czystej miedzi, jednakże zbyt mała ilość wykrytych pierwiastków

w stosunku do ilości spodziewanej na podstawie literatury i nabytego doświadczenia wskazuje, że w badaniach czystych metali należałoby przed analizą techniką ICP-OES zastosować techniki zatężania analitów bądź wykorzystać technikę o wyższej czułości, np. spektrometrię mas sprzężoną z plazmą wzbudzoną indukcyjnie.

BIBLIOGRAFIA

1. Źródło: Wydział Opracowań Systemowych i Informacji Publicznej Komendy Głównej Policji.
2. Wachowicz M.: Srebro w kryminalistyce, „Problemy Kryminalistyki” 1996, nr 214.
3. Wachowicz M.J.: Analiza nieorganiczna w praktyce kryminalistycznej, Zeszyt Metodyczny nr 10, Wydawnictwo CLK KGP, Warszawa 2001.
4. Bulska E., Wachowicz M.J., Piaścik M., Sekuła J.: Zastosowanie metody ICP-OES w badaniach porównawczych wybranych śladów kryminalistycznych, „Problemy Kryminalistyki” 2001, nr 234.
5. Dobrzański L.A.: Materiałoznawstwo z podstawami nauki o materiałach, WNT, Warszawa 1996.
6. Górny Z., Sobczak J.: Nowoczesne tworzywa odlewnicze na bazie metali nieżelaznych – wykład.
7. Jarząbek B.: Telekomunikacyjne kable miedziane produkcji Fabryki Kabli MADEX w nowoczesnych sieciach telekomunikacyjnych, artykuł sponsorowany przez Fabrykę Kabli MADEX.
8. Cygański A.: Metody spektroskopowe w chemii analitycznej, WNT, Warszawa 2002.
9. Kuras M.: Opracowanie i walidacja metodyki określania profilu pierwiastków śladów w konopiach włóknistych i „narkotycznych” oraz możliwości jej zastosowania w analizie kryminalistycznej, praca doktorska, Wydział Farmaceutyczny WUM, Warszawa 2006.
10. Kuras M., Wachowicz M.: Profilowanie konopi na podstawie składu pierwiastkowego – cz. I (efekty matrycowe), „Problemy Kryminalistyki” 2006, nr 252.
11. Kuras M., Wachowicz M.: Profilowanie konopi na podstawie składu pierwiastkowego – cz. II (walidacja metody), „Problemy Kryminalistyki” 2006, nr 253.
12. Szczepaniak W.: Metody instrumentalne w analizie chemicznej, PWN, Warszawa 1999.
13. Olesik J.W.: Elemental analysis using ICP-OES and ICP-MS, „Analytical Chemistry” 1991, nr 63.
14. Silva F.V., Trevizan L.C., Silva C.S., Nogueira A.R., Nobrega J.A.: Evaluation of inductively coupled plasma optical emission spectrometers with axially and radially viewed configurations, „Spectrochimica Acta” 2002, cz. B 57.
15. Instrukcja obsługi spektrometru ICP-OES Optima 3000 Family Hardware Guide PERKIN ELMER.
16. Stojek Z., Hyk W.: Analiza statystyczna w laboratorium chemicznym, Wydział Chemii UW, Warszawa 2006.
17. Wachowicz M., Kuras M.: Mineralizacja mikrofalowa jako jedna z technik przygotowania próbek do badań porównawczych, „Problemy Kryminalistyki” 2002, nr 238.
18. Duda L.: Analiza stopu na osnowie miedzi – wykład.

Streszczenie

W Zakładzie Fizykochemii CLKP badane są różnego rodzaju ślady w tym metale i ich stopy. O ile badania identyfikacyjne tego typu śladów nie nastroczają trudności, o tyle badania porównawcze, które opierają się na oznaczeniu pierwiastków śladowych, wymagają zastosowania odpowiednio opracowanych metod. Jednym ze śladów, które należy poddać ilościowym badaniom porównawczym pierwiastków śladowych, jest miedź pochodząca z kabli miedzianych. Dlatego też opracowano metodę, która umożliwia przeprowadzenie badań porównawczych żył miedzianych pochodzących z fragmentów kabli zabezpieczonych jako materiał dowodowy i porównawczy. Analiza pierwiastków głównych w miedzianych przewodach nie daje odpowiedzi na pytanie, czy dane fragmenty przewodów mogły pochodzić z jednego kabla, ponieważ zawierają one tylko jeden główny pierwiastek – miedź. Dopiero analiza pierwiastków śladowych może pozwolić na stwierdzenie bądź wykluczenie wspólnego pochodzenia fragmentu dowodowego i porównawczego.

W prezentowanej pracy przytoczono podstawowe informacje dotyczące budowy i rodzajów miedzianych kabli telekomunikacyjnych i energetycznych, a także przypomniano podstawy teoretyczne techniki optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie ICP-OES, którą zastosowano do oznaczeń. W części eksperymentalnej opisany został ustalony schemat przygotowania do analizy próbek miedzi pochodzącej z kabli miedzianych oraz poszczególne etapy tworzenia metody analizy pierwiastków śladowych, takie jak: wybór analizowanych pierwiastków, optymalizacja parametrów pracy aparatu w celu zminimalizowania wpływu efektów matrycowych, sprawdzenie podstawowych parametrów walidacyjnych (granice wykrywalności i oznaczalności analizowanych pierwiastków, precyzja, dokładność, czułość). W końcowej części pracy omówiono wyniki badań kilkunastu próbek miedzi z różnych kabli i przewodów telekomunikacyjnych.

Słowa kluczowe: żyła miedziana, analiza pierwiastków śladowych, ICP-OES, granica wykrywalności, granica oznaczalności, precyzja, dokładność, czułość

Summary

Various forensic traces, including metals and their alloys are examined by experts from Physics and Chemistry Department of the CFLP. Although identification examinations of these materials do not pose any difficulties, comparative examinations which are based on the determination of trace elements, require the application of relevant methods. Copper originating from copper wires belongs to examination items requiring quantitative comparative examinations of trace elements. Hence, a method was developed to enable comparative examinations of copper wires originating from cable fragments secured as evidential and reference materials. The analysis of main elements in copper cables does not provide the answer to question whether specific cable fragments could have originated from one cable, as they contain copper as a main element. This is the analysis of trace elements which allows for determination of presence or exclusion of a common origin of evidential and reference fragments.

The paper presents also some basic information on the structure and types of copper transmission and power cables, in addition to the theory on inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES), which was used for determinations. The experimental part contains the description of adopted scheme of sample preparation for copper originating from copper cables as well as individual stages of developing the trace elemental analysis method, such as: the choice of analysed elements, optimisation of instrumental parameters in order to reduce matrix effect, check of basing validation parameters (limits of detection for analysed elements, precision, accuracy, sensitivity). In the final part, results of examination of more than dozen copper samples originating from various transmission cables were discussed.

Keywords: copper wire, analysis of trace elements, ICP-OES, limit of detection, precision, accuracy, sensitivity