

Comparison of GC-FPD and GC-ICP-MS techniques in the quantitative analysis of sulfur mustard

Porównanie technik GC-FPD i GC-ICP-MS w analizie ilościowej iperytu siarkowego



DOI: 10.15199/62.2025.9.3

Two quantitative sulfur mustard anal. techniques, GC-FPD and GC-ICP-MS, were compared for sensitivity and linearity. The quantification limit for both techniques was set at $5 \cdot 10^{-5}$ mg/mL. GC-ICP-MS demonstrated a wide range of linearity and reduced anal. time.

Keywords: sulfur mustard, quantitative analysis, gas chromatography, GC-FPD, GC-ICP-MS

Porównano dwie techniki analizy ilościowej iperytu siarkowego pod kątem czułości oraz liniowości: GC-FPD i GC-ICP-MS. Limit oznaczalności dla obu technik ustalono na poziomie $5 \cdot 10^{-5}$ mg/mL. Technika GC-ICP-MS wykazała się szerokim zakresem liniowości oraz skróceniem czasu analizy.

Słowa kluczowe: iperyt siarkowy, analiza ilościowa, chromatografia gazowa, GC-FPD, GC-ICP-MS

W związku z rosnącą potrzebą detekcji bojowych środków trujących (BST) na możliwie najniższych poziomach stężeń od kilkudziesięciu lat prowadzone są intensywne badania nad zastosowaniem nowoczesnych technik analitycznych oraz opracowaniem zaawansowanych urządzeń pomiarowych¹⁾. Zagadnienie to ma szczególne znaczenie w kontekście analizy próbek zawierających BST, ponieważ nawet ich śladowe ilości mogą stanowić poważne zagrożenie zarówno dla zdrowia ludzkiego, jak i dla środowiska naturalnego^{2, 3)}. W celu uzyskania lepszej selektywności i czułości w porównaniu z klasycznymi metodami analitycznymi stosuje się tzw. metody sprzężone, łączące metody separacyjne z metodami detekcyjnymi. Najczęściej jako metody separacyjne stosuje się techniki chromatograficzne, a jako metody detekcji techniki spektroskopowe.

Obecnie jedną z najczęściej stosowanych technik oznaczania zawartości BST w próbkach ciekłych oraz gazo-

wych jest chromatografia gazowa połączona z detektorem płomieniowo-fotometrycznym FPD (*flame photometric detectors*). Detektor ten wyposażony jest w palnik wodorowy, w płomieniu którego dochodzi do jonizacji produktów spalania oraz pobudzenia cząsteczek, a następnie rejestrowana jest wielkość natężenia światła emitowanego przez cząsteczki analitów powracające do stanu podstawowego po pobudzeniu w płomieniu palnika wodorowego.

FPD jest stosowany przede wszystkim do oznaczania stężenia związków zawierających w swych cząsteczkach atomy siarki (linia spektralna o długości fali 393 nm) i fosforu (526 nm). W podwójnych detektorach FPD znajdują się dwa fotopowielacze, co umożliwia równoczesne oznaczenie siarki i fosforu⁴⁾.

W ostatnich latach coraz większe zastosowanie w analizie związków chemicznych ma chromatografia gazowa w połączeniu z spektrometrią mas sprzężoną z plazmą



Mgr inż. Michał WIKTORKO (ORCID: 0000-0002-0848-1975) w roku 2000 ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej. Jest zatrudniony na stanowisku asystenta w Wojskowym Instytucie Chemii i Radiometrii w Warszawie. Specjalność – generacja kontrolowanych stężeń bojowych środków trujących w powietrzu.



Mgr inż. Anna PUCHAŁA w roku 2024 ukończyła studia na Politechnice Warszawskiej. Jest zatrudniona na stanowisku specjalisty badawczo-technicznego w Wojskowym Instytucie Chemii i Radiometrii w Warszawie. Specjalność – generacja kontrolowanych stężeń bojowych środków trujących w powietrzu.

* Adres do korespondencji:

Wojskowy Instytut Chemii i Radiometrii, al. Generała Antoniego Chruściela „Montera” 105, 00-910 Warszawa, tel.: (22) 516-99-39, fax: (22) 516-99-90, e-mail: m.wiktorko@wicher.waw.pl

wzbudzaną indukcyjnie GC-ICP-MS (*gas chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry*). Jej zasada działania opiera się na połączeniu dwóch głównych elementów: źródła plazmy wzbudzanej indukcyjnie (ICP) oraz spektrometru masowego (MS). ICP-MS to wysoce czuła technika analityczna stosowana do oznaczania pierwiastków chemicznych na poziomie śladowym⁵⁾. Próbkę, zazwyczaj w postaci roztworu, jest najpierw wprowadzana do nebulizatora, gdzie ulega rozpyleniu i przekształceniu w aerozol. Aerozol ten trafia następnie do gorącej plazmy argonowej (temp. 6000–10000 K), gdzie zachodzi całkowite odparowanie, atomizacja i jonizacja zawartych w nim pierwiastków. Powstałe w plazmie jony są kierowane przez system składający się ze stożków do spektrometru masowego, gdzie następuje ich separacja na podstawie stosunku masy do ładunku (m/z). Detektor mierzy intensywność sygnałów odpowiadających poszczególnym jonom, co pozwala na jakościową i ilościową analizę zawartości pierwiastków w próbce⁶⁾.

Część doświadczalna

Materiały

W badaniach zastosowano bojowy środek trujący w postaci iperytu siarkowego o czystości 98,1% otrzymany w laboratorium WICHiR. Stosowano *n*-heksan o czystości 99% firmy Avantor.

Metodyka badań

Do stworzenia krzywej wzorcowej sporządzono roztwory iperytu siarkowego w *n*-heksanie o następujących stężeniach: $5 \cdot 10^{-5}$ mg/mL, $1 \cdot 10^{-4}$ mg/mL, $1 \cdot 10^{-3}$ mg/mL oraz $1 \cdot 10^{-2}$ mg/mL.

Badania polegały na sporządzeniu krzywej kalibracyjnej za pomocą technik GC-FPD i GC-ICP-MS. Do badań wykorzystano chromatograf gazowy firmy Agilent Technologies model 8890 wyposażony w detektor dual FPD pracujący w trybie detekcji związków siarkoorganicznych. Drugim zastosowanym urządzeniem był chromatograf gazowy firmy Agilent Technologies model 8890 połączony ze spektrometrem mas z plazmą indukcyjnie sprzężoną firmy Agilent Technologies model 7900 ze zmodyfikowaną linią transferową.

W obu przypadkach zastosowano chromatografy gazowe wyposażone w identyczne kolumny chromatograficzne firmy Restek Rtx-OP Pesticides ID 0,53 mm, film 0,83 μ m. Jako gaz nośny zastosowano azot o stałym prze-

pływie przez kolumnę 5 mL/min. Program temperaturowy pieca chromatografu: temperatura początkowa 80°C (0,5 min), przyrost temperatury z prędkością 50°C/min do 200°C (1,5 min); dozownik w trybie *splitless*, temp. 180°C. W przypadku GC-FPD detektor ustawiony był w trybie detekcji związków siarkoorganicznych.

Wyniki badań

Na podstawie uzyskanych danych dla każdej z technik analitycznych wygenerowano krzywą kalibracyjną iperytu siarkowego, które przedstawiono na rys. 1 i 2. Uzyskane wyniki zestawiono w tabeli.

Na podstawie analizy uzyskanych wyników wykazano, że obie techniki charakteryzowały się bardzo zbliżoną czułością, gdzie granice wykrywalności określono na poziomie ok. $5 \cdot 10^{-5}$ mg/mL. Obie techniki charakteryzowały się również wysoką powtarzalnością otrzymywanych wyników.

Słabą stroną techniki FPD był brak liniowości odpowiedzi detektora dla analizowanego związku chemicznego w badanym zakresie stężeń, czyli $5 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ mg/mL. W celu uzyskania dużej dokładności pomiarów wymagane było przygotowanie kilku krzywych kalibracyjnych w węższych zakresach stężeń, co przekładało się na zwiększenie czasu przygotowania próbek oraz znaczące wydłużenie całkowitego czasu wykonania analizy. W przypadku techniki GC-ICP-MS odpowiedź detektora charakteryzowała się liniowością w całym badanym zakresie stężeń. Ponadto, w porównaniu z techniką GC-FPD, technika GC-ICP-MS charakteryzowała się krótkim czasem wymaganym do osiągnięcia optymalnych parametrów pracy detektora od włączenia przyrządu.

Jednakże do osiągnięcia przez aparat GC-ICP-MS poziomów detekcji porównywalnych z detektorem FPD konieczna była modyfikacja fabrycznej linii transferowej, w celu ograniczenia kondensacji próbki na jej wewnętrznej powierzchni. Polegała ona na przesunięciu zakończenia kolumny chromatograficznej najbliżej jak to możliwe do płomienia plazmy. Rozwiązanie to zdecydowanie zwiększyło limit detekcji aparatu, dzięki czemu możliwe było wykrywanie iperytu siarkowego na poziomach rzędu $5 \cdot 10^{-5}$ mg/mL.

Na podstawie zastosowanej modyfikacji technika GC-ICP-MS pozwalała na osiągnięcie limitów detekcji detektora FPD przy zachowaniu liniowości w szerokim zakresie stężeń, co predysponuje ją jako jedną z lepszych technik do analizy związków wysokotoksycznych takich jak iperyt siarkowy.



Mgr Piotr KOT (ORCID: 0000-0002-1180-6507) w roku 2003 ukończył studia na Wydziale Chemii Akademii Podlaskiej w Siedlcach (obecnie Uniwersytet Przyrodniczo-Humanistyczny w Siedlcach). Od 2003 r. pracuje w Laboratorium Analitycznym do Przestrzegania Konwencji o Zakazie Broni Chemicznej w Wojskowym Instytucie Chemii i Radiometrii. Specjalność – chemia analityczna.



Mgr Ewelina KUŹNIA (ORCID: 0000-0001-9534-3513) w roku 2000 ukończyła studia na Wydziale Biologii i Nauk o Ziemi Uniwersytetu Łódzkiego w specjalności biochemia. Od 2000 r. pracuje w Wojskowym Instytucie Chemii i Radiometrii, obecnie w Laboratorium Analitycznym do Przestrzegania Konwencji o Zakazie Broni Chemicznej. Specjalność – chemia analityczna.

Table. Summary of area results for sulfur mustard by GC-FPD and GC-ICP-MS techniques

Tabela. Zestawienie wyników pól powierzchni dla iperytu siarkowego, uzyskanych technikami GC-FPD i GC-ICP-MS

Stężenie iperytu siarkowego, mg/mL	Pole powierzchni ICP-MS	Pole powierzchni FPD	Wartość średnia ICP-MS	Wartość średnia FPD	Odchylenie standardowe ICP-MS	Odchylenie standardowe FPD
$5 \cdot 10^{-5}$	456	14,4	453	13,9	11	0,5
	442	13,8				
	461	13,4				
$1 \cdot 10^{-4}$	895	42,1	932	41,1	54	1,4
	908	39,5				
	994	41,7				
$1 \cdot 10^{-3}$	9559	3419	9741	3526	271	163
	9612	3445				
	10053	3713				
$1 \cdot 10^{-2}$	92516	689785	91922	674638	1797	25288
	93348	645444				
	89903	688685				

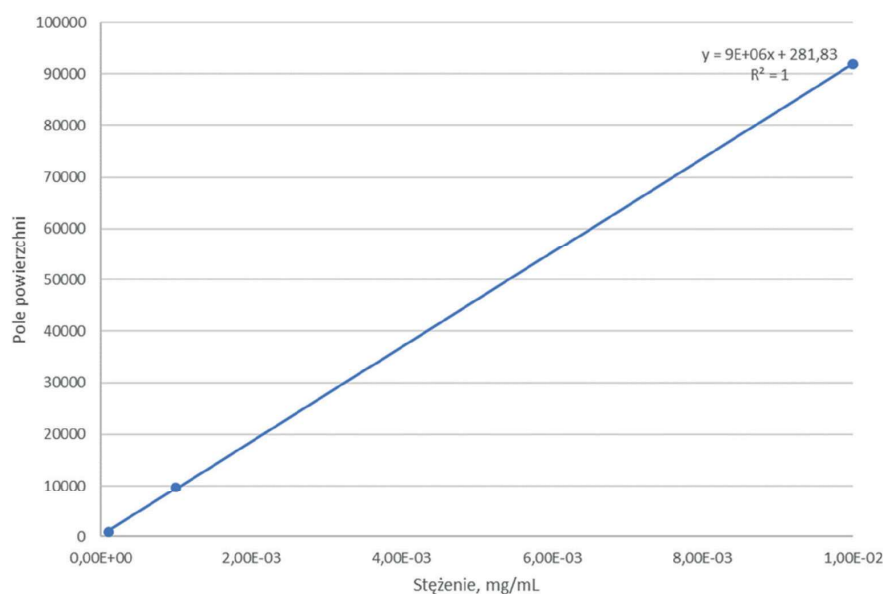


Fig. 1. Calibration curve of sulfur mustard obtained by GC-ICP-MS technique

Rys. 1. Krzywa kalibracyjna iperytu siarkowego uzyskana techniką GC-ICP-MS

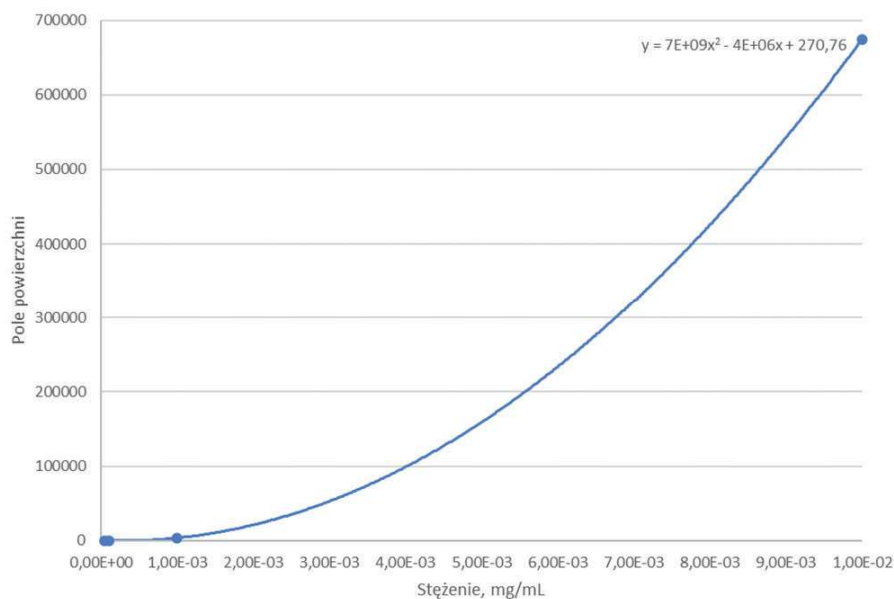


Fig. 2. Calibration curve of sulfur mustard obtained by GC-FPD technique

Rys. 2. Krzywa kalibracyjna iperytu siarkowego uzyskana techniką GC-FPD

Podsumowanie

Przeprowadzono porównawczą ilościową analizę próbek zawierających iperyt siarkowy, w zakresie stężeń $5 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ mg/mL. W celu uzyskania lepszej selektywności i czułości w porównaniu z klasycznymi metodami analitycznymi zastosowano metody sprzężone, łączące metody separacyjne z metodami detekcyjnymi (GC-FPD i GC-ICP-MS). W przypadku techniki GC-ICP-MS odpowiedź detektora charakteryzowała się liniowością w całym badanym zakresie stężeń i krótkim czasem wymaganym do osiągnięcia optymalnych parametrów pracy detektora od włączenia przyrządu. Słabą stroną techniki FPD był brak liniowości odpowiedzi detektora dla analizowanego związku chemicznego w badanym zakresie stężeń.

Otrzymano: 07-08-2025

Zrecenzowano: 22-08-2025

Zaakceptowano: 23-08-2025

Opublikowano: 18-09-2025

LITERATURA

- [1] M. Kuligowska, S. Neffe, *Biuletyn WAT* 2022, **71**, nr 4, 73.
- [2] R.J. Duchovic, J.A. Vilensky, *J. Chem. Educ.* 2007, **84**, nr 6, 944.
- [3] M. Balali-Mood, M. Hefazi, *Fundam. Clin. Pharmacol.* 2005, 19, 297.
- [4] S. Higson, *Analytical chemistry*, Oxford University Press, 2004.
- [5] A. Szewczyk, D. Gąsior, E. Ślęzak, *Prace Instytutu Ceramiki Materiałów Budowlanych* 2014, **7**, nr 17, 79.
- [6] J. García-Bellido, L. Freije-Carrello, M. Moldovan, J. Encinar, *Trac. Trends Anal. Chem.* 2020, **130**, 115963.