

# TECHNIKA SPEKTROMETRII MAS ROZCIĘCZENIA IZOTOPOWEGO (IDMS)-

- narzędzie dla poprawy jakości wyników analitycznych



**Jacek NAMIEŚNIK i Piotr KONIECZKA**

Katedra Chemii Analitycznej  
Wydział Chemiczny  
Politechnika Gdańska  
ul. G. Narutowicza 11/12  
80-952 GDAŃSK

e-mail: [chemanal@pg.gda.pl](mailto:chemanal@pg.gda.pl)



# Wprowadzenie

Wyniki analityczne uzyskane w trakcie badania próbek odpowiednich materiałów powinny być porównywalne i spójne z innymi niezależnie od miejsca przeprowadzenia analizy. Niezbędne jest więc spełnienie wymogów spójności pomiarowej (*ang. traceability*).

Pierwszorzędną rolę w zapewnieniu spójności pomiarowej odgrywają:

- materiały odniesienia;
- porównania międzylaboratoryjne;
- pierwotne metody analityczne;



# Metoda pierwotna - definicja

Zgodnie z zaleceniami CCQM – (*franc. Comité Consultatif pour la Quantité de Matière*) metodę pierwotną można określić w następujący sposób:

„Pierwotna metoda pomiarowa to taka metoda, która charakteryzuje się najwyższymi metrologicznymi właściwościami, dokładnie opisanymi i zrozumiałymi, oraz posiada zdefiniowaną i udokumentowaną wartość niepewności w odniesieniu do jednostek SI, z zastosowaniem której uzyskiwane wyniki są akceptowane bez konieczności stosowania metody odniesienia (wiarygodne z definicji)”.



# Metody pierwotne

Jako najważniejsze przykłady pierwotnych metod analitycznych można podać następujące techniki:

- grawimetria;
- wolumetria;
- kulometria;
- spektrometria mas rozcieńczenia izotopowego;



# Podstawy techniki IDMS (1)

Technika IDMS jest **specyficzną odmianą techniki dodatku wzorca**. Specyficzność ta polega na tym, iż w tym przypadku dodawaną substancją jest **znana ilość związku, który różni się od analitu jedynie składem izotopowym**.

W trakcie analizy ilościowej wyznaczane są stosunki sygnałów dla odpowiednich jonów masowych (co najmniej dwóch) uzyskanych w trakcie analizy próbki rzeczywistej, próbki wzorca oraz próbki rzeczywistej z dodatkiem wzorca.



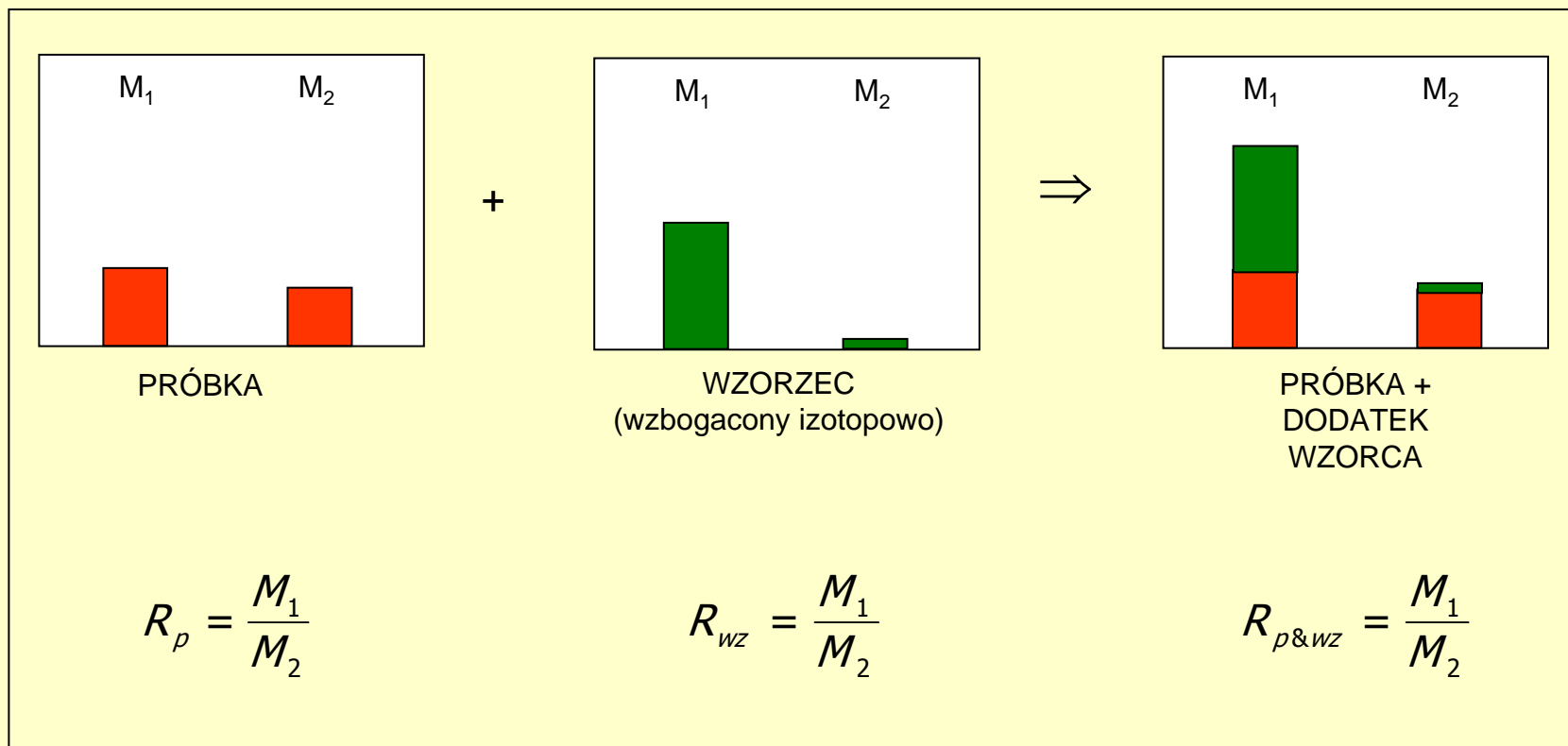
# Podstawy techniki IDMS (2)

Do określenia zawartości analitu w badanej próbce potrzebna jest **jedynie znajomość ilości izotopowo znaczonego analitu** dodanego do próbki.

Ponieważ ilość dodanego wzorca można określić stosując jedną z metod pierwotnych (grawimetria lub wolumetria) stanowi to podstawę do zaliczenia techniki IDMS do grupy metod pierwotnych.



# Podstawy techniki IDMS (3)



# Podstawy techniki IDMS (4)

$$n_p = \frac{(R_{p\&wz} - R_{wz})}{(R_p - R_{p\&wz})} \cdot n_{wz}$$

gdzie:

- $n_p$  – ilość analitu w badanej próbce;
- $n_{wz}$  – ilość izotopowo znaczonego wzorca dodanego do próbki;
- $R_p$  – stosunek sygnałów jonów masowych w badanej próbce;
- $R_{wz}$  – stosunek sygnałów jonów masowych w próbce wzorca;
- $R_{p\&wz}$  – stosunek sygnałów jonów masowych w próbce z dodatkiem wzorca;





# Technika IDMS – oznaczanie składników nieorganicznych

W przypadku oznaczania zawartości składników nieorganicznych jako wzorce stosowane są analogi analitu wzbogacone izotopowo (*ang. isotopically enriched analogues*). np. w przypadku oznaczania zawartości analitów zawierających w cząsteczce atomy cyny, dla której „naturalnym” podstawowym izotopem jest  $^{120}\text{Sn}$  stosuje się wzorce wzbogacone w izotop  $^{117}\text{Sn}$  lub  $^{118}\text{Sn}$ .



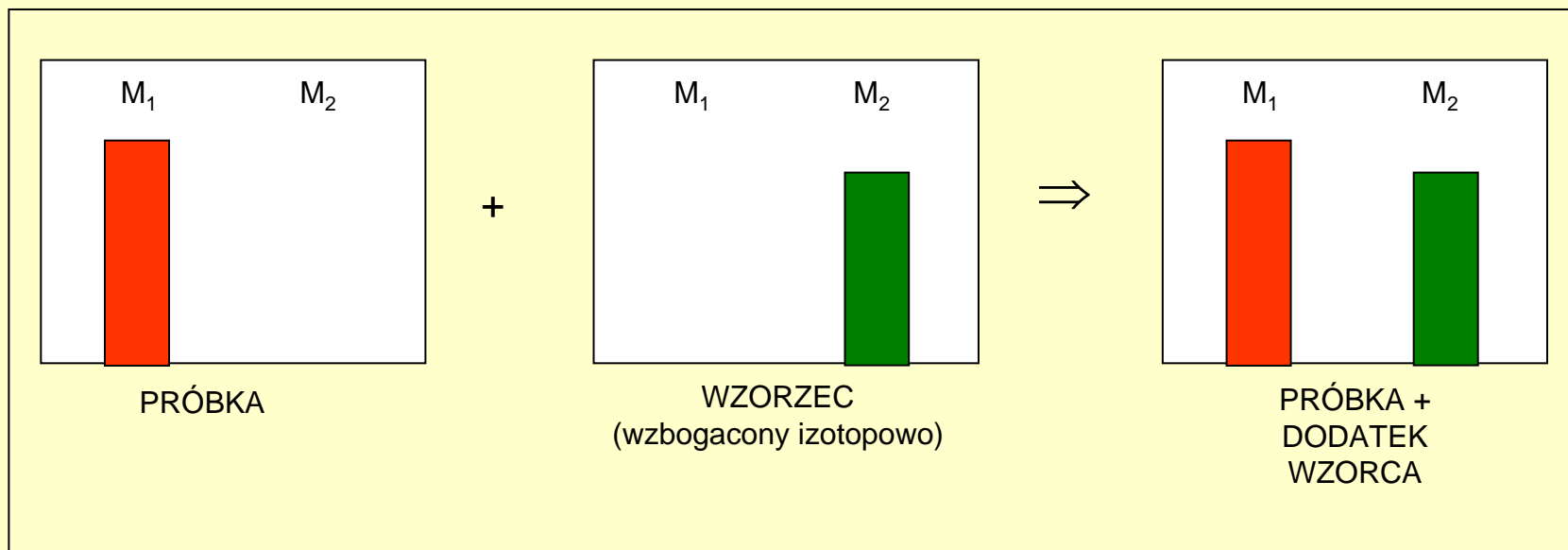
# Technika IDMS – oznaczanie związków organicznych (1)

Natomiast w przypadku oznaczania zawartości związków organicznych stosowane są odpowiednio izotopowo znaczone analogi (*ang. isotopically labelled analogues*) zawierające najczęściej atomy deuteru zamiast wodoru czy też atomy  $^{13}\text{C}$  zamiast atomów  $^{12}\text{C}$ .

To sprawia, że sposób przeprowadzenia analizy w przypadku oznaczania składników nieorganicznych jest inny niż dla przypadku oznaczania zawartości związków organicznych w próbce.



# Technika IDMS – oznaczanie związków organicznych (2)



# Technika IDMS – oznaczanie związków organicznych (3)

$$RF = \frac{A_{nat} \cdot C_{izotop}}{A_{izotop} \cdot C_{nat}}$$

gdzie:

- $RF$  – współczynnik odpowiedzi;
- $A_{izotop}$  – pole powierzchni piku jonu masowego dla izotopowo znaczonego analitu obecnego we wzorcu;
- $A_{nat}$  – pole powierzchni piku jonu masowego dla naturalnie występującego analitu obecnego we wzorcu;
- $C_{izotop}$  – stężenie izotopowo znaczonego analitu we wzorcu;
- $C_{nat}$  – stężenie „naturalnie” występującego analitu we wzorcu;



# Parametry techniki IDMS – selektywność

Technika IDMS charakteryzuje się wysoką selektywnością, która jest związana z wykorzystaniem charakterystycznych, specyficznych widm masowych dla oznaczanych jonów.



# Parametry techniki IDMS – dokładność (1)

Dokładność techniki zależy od:

- dokładności określenia (odmierzenia) ilości dodawanego wzorca; najczęściej jest ilość ta jest określana na podstawie pomiaru masy (pomiar bezpośredni a więc z natury bardzo dokładny);
- dokładności (a właściwie precyzji) pomiaru intensywności sygnałów dla badanych jonów masowych (co związane jest ściśle z klasą stosowanego spektrometru mas);



## Parametry techniki IDMS – dokładność (2)

Związany z dokładnością tzw. **odzysk metody nie ma wpływu na wynik pomiaru**, gdyż podstawą obliczania wyniku jest wyznaczenie stosunku sygnałów pochodzących od analitów obecnych w próbce i we wzorcu a ten przy założeniu osiągnięcia stanu równowagi pomiędzy „naturalnie” występującym analitem a izotopowo znaczonej odpowiednikiem obecnym w dodawanym wzorcu jest stały (i to mimo ewentualnych strat analitów).



# Parametry techniki IDMS – precyzja

Precyzja oznaczeń z wykorzystaniem techniki IDMS zależy od ilości dodanego wzorca.

Przy założeniu, że do badanej próbki dodana została optymalna ilość wzorca i zastosowano precyzyjny pomiar intensywności sygnałów dla oznaczanych izotopów wyniki uzyskiwane z wykorzystaniem tej techniki charakteryzują się wysoką precyzją.





# Parametry techniki IDMS – liniowość

Technika IDMS, tak jak to już wspomniano wcześniej jest specyficzną odmianą techniki dodatku wzorca.

Podstawową zasadą przy stosowaniu tej techniki jest wymóg dodatku takiej ilości wzorca, aby uzyskany przyrost sygnału mieścił się w zakresie tego samego rzędu stężeń analitu.

Przy spełnieniu tego warunku - nie jest wymagany szeroki zakresu liniowości – oba pomiary przeprowadzone są dla próbek o podobnym poziomie zawartości analitu.



# Parametry techniki IDMS – niepewność

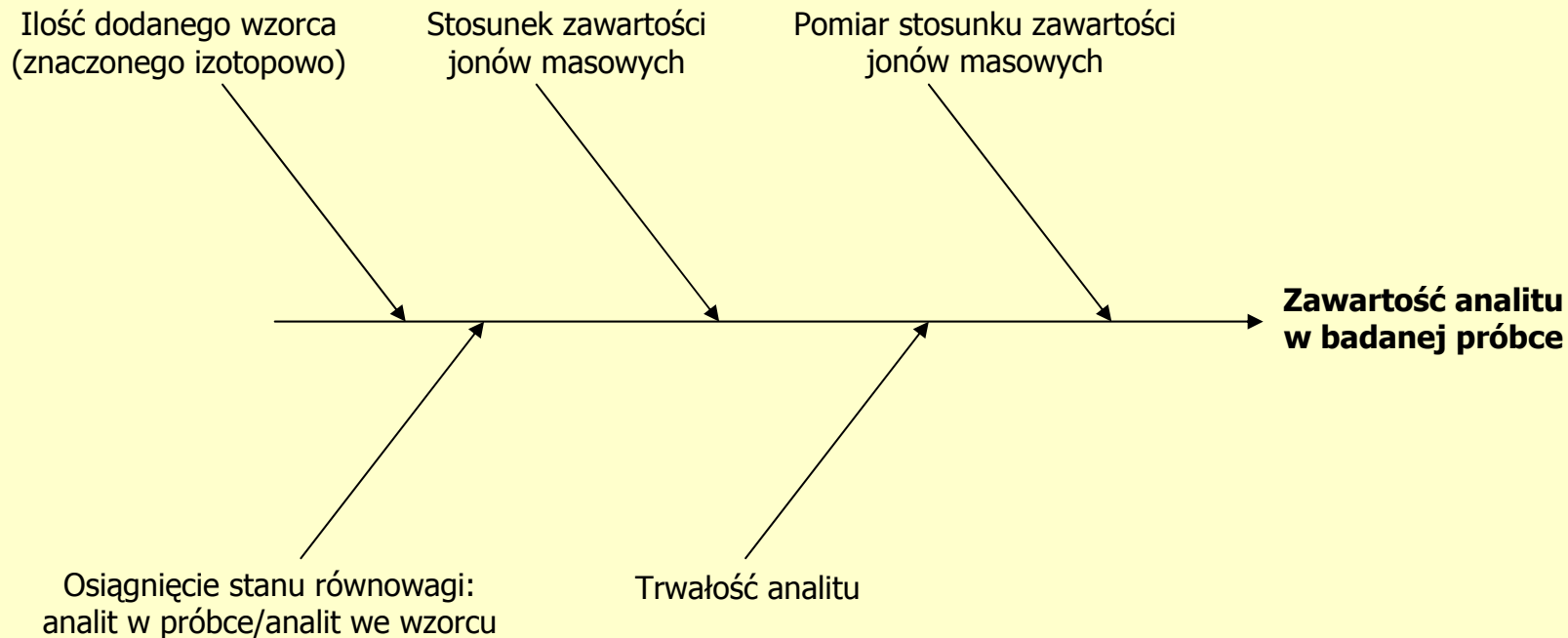


Diagram Ishikawy obrazujący wpływ poszczególnych parametrów na wartość całkowitej niepewności pomiaru z zastosowaniem techniki IDMS.



# Parametry techniki IDMS – spójność pomiarowa

Spełniony jest wymóg spójności pomiarowej – odpowiednie roztwory wzorcowe sporządzane są z wykorzystaniem techniki grawimetrycznej lub rzadziej wolumetrycznej.



# Aspekty praktyczne techniki IDMS (1)

Aby możliwe było wykorzystanie techniki IDMS w praktyce analitycznej muszą być spełnione następujące warunki:

- dostępne są **izotopowo znaczone analogi analitu** (o odpowiedniej czystości a przede wszystkim trwałości);
- możliwe jest **odmierzenie ilości wzorca** z zadawalającą dokładnością, precyzją i możliwie niską a przede wszystkim znaną niepewnością;



# Aspekty praktyczne techniki IDMS (2)

- osiąga się **stan równowagi** pomiędzy analitem i jego izotopowo znaczonej odpowiednikiem – (podstawowe założenie techniki IDMS);
- dodatek wzorca do badanej próbki nie powoduje istotnych **zmian w składzie matrycy** (dostępny jest izotopowo znaczone analog na określonym poziomie zawartości);



# Wady i zalety techniki IDMS

<b>ZALETY</b>	<b>WADY</b>
<ul style="list-style-type: none"><li>• wysoka precyzja</li><li>• duża dokładność</li><li>• dokładność zależna jedynie od precyzji pomiaru stosunku sygnałów odpowiednich pików masowych</li><li>• niska wartość niepewności</li><li>• brak wymogu ilościowego odzysku analitu</li><li>• krótki czas oznaczenia</li><li>• niekonieczna kalibracja (w przypadku klasycznej techniki IDMS – oznaczanie zawartości składników nieorganicznych)</li><li>• brak wpływu matrycy na wynik końcowy oznaczenia</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• wysoki koszt wzorców znaczonych izotopowo</li><li>• ograniczona dostępność izotopowo znaczonych wzorców</li><li>• skomplikowana i kosztowna aparatura</li><li>• wysokie wymagania odnośnie kwalifikacji personelu</li><li>• konieczność osiągnięcia i sprawdzenia stanu równowagi analit-wzorzec</li></ul>



# Przykład zastosowania techniki IDMS

oznaczanie zawartości analitów z grupy PCB w próbkach osadu dennego (1)

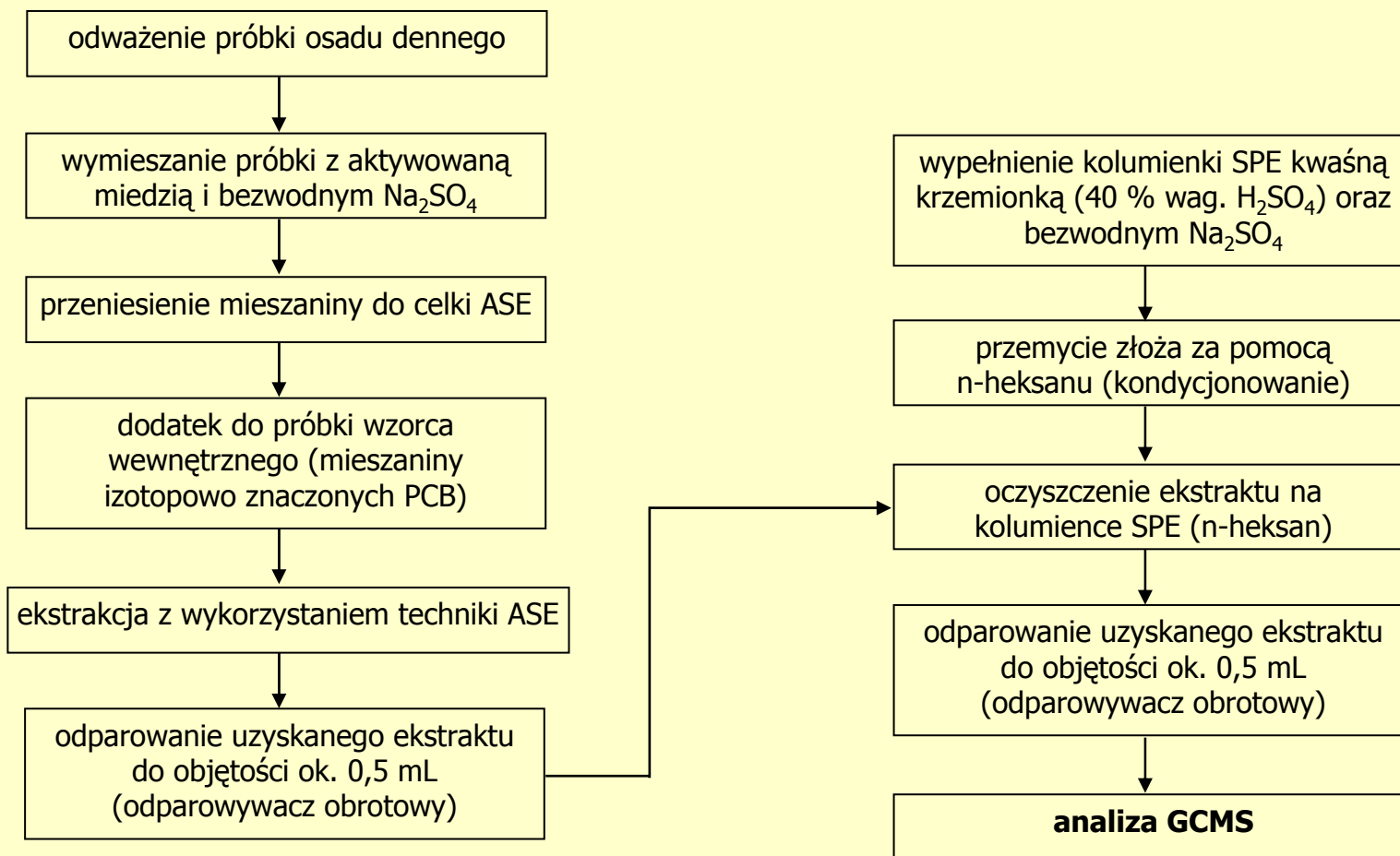
Badania przeprowadzono w ramach porównań międzylaboratoryjnych CCQM-K25 (oznaczenie analitów z grupy PCB – Nr 28, 101, 105, 153 i 170 – wg IUPAC w próbkach osadu dennego), organizowanych przez Institute for National Measurement Standards - NIST, oraz National Research Council of Canada (Chemical Metrology).

Oznaczenia wykonano w ramach 2 letniego stażu doktorskiego dr inż. Piotra Konieczki w Institute for Reference Materials and Measurements w Geel (Belgia).



# Przykład zastosowania techniki IDMS

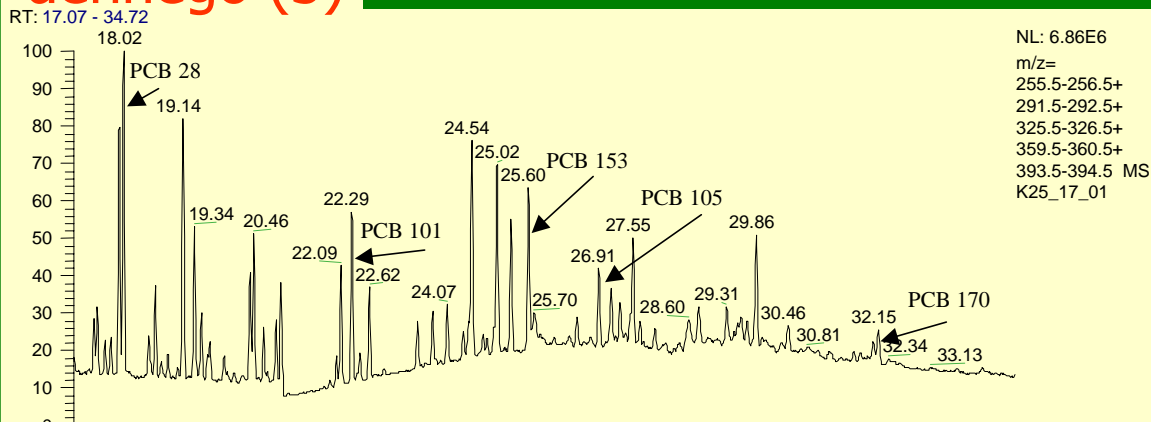
## oznaczanie zawartości analitów z grupy PCB w próbkach osadu dennego (2)



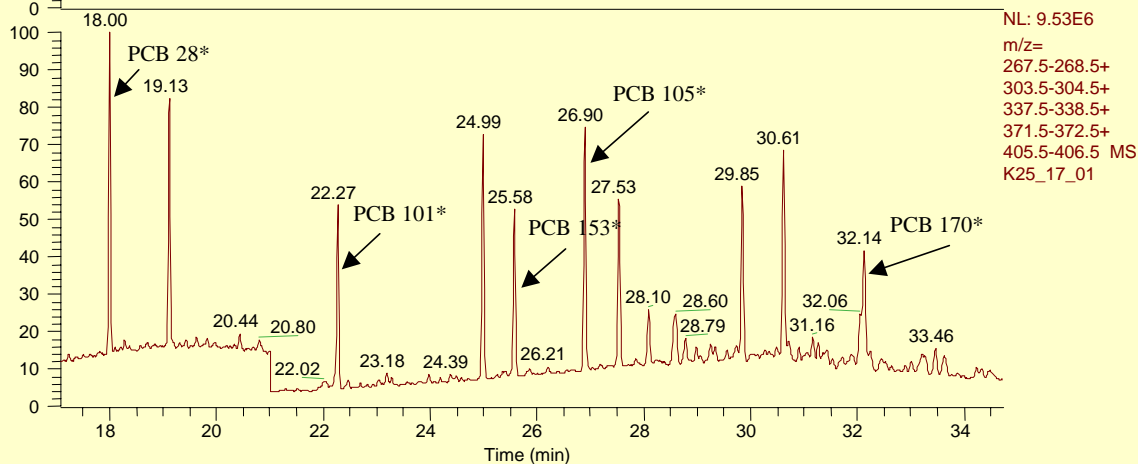


# Przykład zastosowania techniki IDMS

## oznaczanie zawartości analitów z grupy PCB w próbkach osadu dennego (3)



Górny rysunek przedstawia chromatogram analitów z grupy PCB „naturalnie” występujących w próbce.



Dolny rysunek przedstawia chromatogram dla ich izotopowo znaczonej odpowiedników.

Przykładowy chromatogram uzyskany w trakcie oznaczania zawartości analitów z grupy PCB w ekstrakcie rozpuszczalnikowym uzyskany z próbki osadu dennego z wykorzystaniem techniki IDMS z zastosowaniem kolumny DB-17.



# Przykład zastosowania techniki IDMS

oznaczanie zawartości analitów z grupy PCB w próbkach osadu dennego (4)

Do kalibracji wykorzystano 5 roztworów wzorcowych (sporządzonych techniką grawimetryczną), w których stężenia naturalnie występujących analitów z grupy PCB były na 5 różnych poziomach zawartości (odpowiednio ok. 100, 200, 300, 600 i 800 ng/g) a stężenia izotopowo znaczonych analogów były na stałym poziomie zawartości – ok. 250 ng/g.

Stężenie analogów znaczonych izotopowo w roztworach wzorcowych było na takim samym poziomie jak w ekstrakcie rozpuszczalnikowym uzyskanym z próbki osadu dennego.



# Przykład zastosowania techniki IDMS

oznaczanie zawartości analitów z grupy PCB w próbkach osadu dennego (5)

Na podstawie wykonanych oznaczeń wyznaczono wartości współczynnika odpowiedzi (RF).

Obliczenia wykonano korzystając z zależności:

$$RF = \frac{(A_{nat\ 1} + A_{nat\ 2}) \cdot C_{izotop}}{(A_{izotop\ 1} + A_{izotop\ 2}) \cdot C_{nat}}$$

RF – współczynnik odpowiedzi;

$A_{izotop\ 1,2}$  – pole powierzchni pików jonów masowych (dwóch 1 i 2) dla izotopowo znaczonego analitu obecnego we wzorcu;

$A_{nat\ 1,2}$  – pole powierzchni pików jonów masowych (dwóch 1 i 2) dla naturalnie występującego analitu obecnego we wzorcu;

$C_{izotop}$  – stężenie izotopowo znaczonego analitu we wzorcu;

$C_{nat}$  – stężenie „naturalnie” występującego analitu we wzorcu;



# Przykład zastosowania techniki IDMS

oznaczanie zawartości analitów z grupy PCB w próbkach osadu dennego (6)

Obliczeń zawartości analitów z grupy PCB dokonano na podstawie wyznaczonej wartości współczynnika RF oraz zależności:

$$C_{pr} = \frac{(A_{pr1} + A_{pr2}) \cdot C_{izotop}}{(A_{izotop1} + A_{izotop2}) \cdot RF}$$

- $C_{pr}$  – stężenie „naturalnie” występującego analitu w badanej próbce;
- $A_{izotop1,2}$  – pole powierzchni pików jonów masowych (dwóch 1 i 2) dla izotopowo znaczonego analitu obecnego we wzorcu;
- $A_{pr1,2}$  – pole powierzchni pików jonów masowych (dwóch 1 i 2) dla naturalnie występującego analitu obecnego w badanej próbce;
- $C_{izotop}$  – stężenie izotopowo znaczonego analitu we wzorcu;
- RF – współczynnik odpowiedzi;



# Przykład zastosowania techniki IDMS

oznaczanie zawartości analitów z grupy PCB w próbkach osadu dennego (7)

## Wyniki oznaczeń

PCB	Wartość oznaczona [ng/g]	Wartość odniesienia [ng/g]
28	$34,3 \pm 2,1$	$33,6 \pm 1,6$
101	$30,4 \pm 1,1$	$30,44 \pm 0,50$
105	$10,90 \pm 0,49$	$10,55 \pm 0,45$
153	$30,7 \pm 1,1$	$31,9 \pm 1,1$
170	$9,00 \pm 0,76$	$8,99 \pm 0,20$



# Podsumowanie

Technika spektrometrii mas rozcieńczenia izotopowego jako pierwotna technika pomiarowa jest bezpośrednio związana z układem SI i odgrywa niezwykle istotną rolę w zapewnieniu spójności pomiarowej – jest zalecana przede wszystkim do przeprowadzenia badań certyfikacyjnych.

Z tego względu znajduje coraz powszechniejsze zastosowanie w analityce chemicznej a w szczególności w zakresie analityki środowiskowej.



# CENTRUM DOSKONAŁOŚCI ANALITYKI I MONITORINGU ŚRODOWISKOWEGO

(Centre of Excellence in Environmental Analytics and  
Monitoring – CEEAM)

<http://www.pg.gda.pl/chem/CEEAM>

Działalność Centrum (01.01.2003-31.12.2005)

jest finansowana przez Komisję Europejską

w ramach V Programu Ramowego



# OFERTA CENTRUM

---

## Rok 2004

- Studium Podyplomowe: „Analityka Zanieczyszczeń Środowiska i Żywności” (05.07-31.07.2004)
- Opracowanie książkowe: „Nowe Horyzonty w Analityce i Monitoringu Środowiskowym” (opracowanie dostępne na CD)

## Rok 2005

- Letnia szkoła: „Chemometryczne Aspekty Analityki i Monitoringu Środowiskowego”







Chciałbym przedstawić dr inż. Piotra Konieczkę, współautora tego wystąpienia.

Dr inż. Konieczka spędził dwa lata w Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM) w Geel (Belgia) i poznał „od podszewki” praktykę techniki IDMS.



**DZIĘKUJĘ ZA UWAGĘ**