

Techniki zagęszczania analitu w spektrometrii atomowej w aspekcie walidacji procedury analitycznej

Ryszard Dobrowolski

UNIwersYTET
MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ
WYDZIAŁ CHEMII

ZAKŁAD CHEMII ANALITYCZNEJ
I ANALIZY INSTRUMENTALNEJ
pl. Marii Curie-Skłodowskiej 3 Lublin 20-031
tel.: (81) 537-5704 Fax.: (81) 5333348
e-mail rdobrow@hermes.umcs.lublin.pl



Symposium, Ślesin 15-17 maja 2006

1

Przyczyny stosowania technik wzbogacania i rozdziału danego analitu

- Zwiększenie czułości metody poprzez zatężanie analitu
- Eliminacja interferencji - oddzielenie analitu od składników matrycy
- Rozdział różnych form chemicznych pierwiastka - analiza specyjna

Symposium, Ślesin 15-17 maja 2006

2

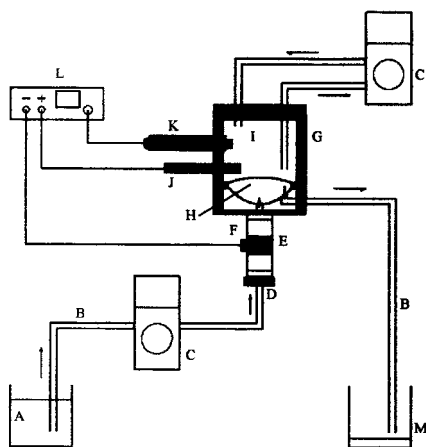
Podział metod zagęszczania ze względu na mechanizm

- Elektrochemiczny
- Strącania i współstrącania
- Ekstrakcja ciecz – ciecz
 - klasyczna
 - z wykorzystaniem punktu CMC
 - z wykorzystaniem ciekłych membran (SLM)
- Ekstrakcja ciecz – ciało stałe
 - ekstrakcja statyczna z wykorzystaniem różnych adsorbentów
 - ekstrakcja dynamiczna z wykorzystaniem syntetycznych żywic jonowymiennych
 - ekstrakcja z wykorzystaniem zjawiska biosorpcji
- Pułapka atomowa

Symposium, Ślesin 15-17 maja 2006

3

Mechanizm elektrochemiczny schemat – układ trójelektrodowy



- A – próbka,
- B – rurka PTFE,
- C – pompa perystaltyczna,
- D – zamknięcie z pleksiglasu,
- E – kuweta grafitowa,
- F - elektroda,
- G – naczynko elektrochemiczne,
- H – membrana,
- I – przestrzeń przyelektrodowa,
- J – elektroda wskaźnikowa,
- K – elektroda odniesienia,
- L – potencjostat,
- M – ścieki,

Symposium, Ślesin 15-17 maja 2006

4

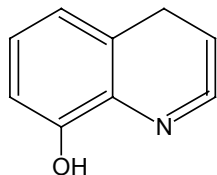
Mechanizm elektrochemiczny

Analit	Próbka	Współczynnik zagęszczenia	Technika pomiarowa
Pb	Woda głębinowa	25	ET AAS (on-line)
Cd, Pb	Woda gruntowa i wodociągowa	Cd -26, Pb-22	F AAS (on-line)
Cr (VI), Cr (III), Pb, Cd, Cu, Ni	Woda morska	Cd-60, Cu-75, Cr (III)-25	ET AAS (off-line)
		Ni-25, Pb-67	ET AAS (on-line)
Pd, Pt	Pył zawieszony	Pd-26, Pt-17	ET AAS (on-line)
Cr (III), Cr całkowity	Woda wodociągowa, rzeczna i morska	20	F AAS (on-line)
U	Woda morska	>8	ICP-MS (on-line)
Cd, Cu	Woda głębinowa	20	F AAS (on-line)
Hg	Wody przemysłowe i odpadowe	4-7	ICP-MS (off-line)

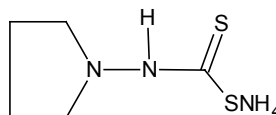
Symposium, Ślesin 15-17 maja 2006

5

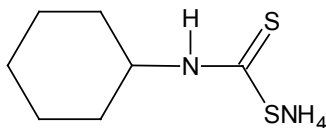
Substancje organiczne do strącania i współstrącania



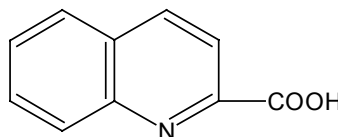
8-hydroksychinolina



Ditiokarbamid amonu



Cyloheksyloditiokarbaminian amonu



Kwas chinolinowy

Symposium, Ślesin 15-17 maja 2006

6

Mechanizm współstrącania

Analityt	Próbka	Czynnik współstrącający	Współczynnik zagęszczenia	Technika pomiarowa
Cd, Ni, Pb	Wody głębinowa i osady	DDTC-Cu (II)	Cd-26, Ni-22, Pb-45	F AAS (on-line)
Fe	Woda wodociągowa i rzeczna	HMDTC-Pb (II)	40	ET AAS (off-line)
Cr	Woda rzeczna i morska	Pd/8-hydroksychinolina	Nie określono	ET AAS (off-line)
Pierwiastki ziem rzadkich	Krew wołowa	Fe(OH) ₃	5	ICP-MS (off-line)
Zn	Woda powierzchniowa	Fe ₂ O ₃ × H ₂ O i Fe(TMDTC) ₃	40	F AAS (off-line)
Co	Wody rzeczne i morskie	Disiarczek	Nie określono	ET AAS (on-line)
Bi, Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn	Roztwór po dializie i woda morska	DDTC-Co	Dializa - 75 Woda - 225	F AAS (on-line)
Co, Cu	Świeża woda pitna	Fe(TMDTC) ₃	40	ET AAS (on-line)
Co, Cu, Ni	Świeża woda	Fe ₂ O ₃ × H ₂ O i Fe(TMDTC) ₃	40	ET AAS (on-line)
Zn	woda głębinowa	Fe ₂ O ₃ × H ₂ O i Fe(TMDTC) ₃	40	F AAS (on-line)
Cr całkowity	Woda kranowa i deszczowa	Fe ₂ O ₃ × H ₂ O i Fe(TMDTC) ₃	40	ET AAS (on-line)
Fe	Woda morska	Mg(OH) ₂	14-40	ICP-MS (on-line)
Cd, Cu, Pb	Woda morska	Mg(OH) ₂	40-90	ICP-MS (on-line)

DDTC - Dietyloditiokarbaminian, HMDTC - Heksametylenoditiokarbaminian, TMDTC - tetrametylenoditiokarbaminian

Sympozjum, Ślesin 15-17 maja 2006

7

Mechanizm strącania

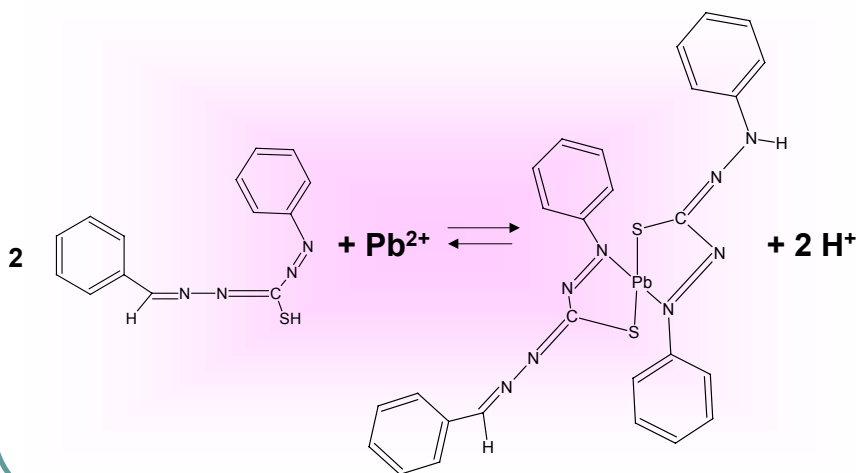
Analityt	Próbka	Czynnik strącający	Współczynnik zagęszczenia	Technika pomiarowa
Pierwiastki ziem rzadkich	Środowiskowe i geologiczne	Bufor amonowy	55-75	ICP-MS (on-line)
Cd	Małże	Jodyna i chinina	32	F AAS (on-line)
Bi	Krew i mocz	SnO ₂ ²⁻	10	ET AAS (on-line)
Be	Ścieki i wody głębinowe	NH ₄ OH	14	ET AAS (on-line)
Co, Cr, Cu, Fe, Mn, I Ni	Woda z zatoki morskiej	DDTC*-Na	5	ICP-MS (on-line)
Cu, Ni, Pb, i Zn	Woda i kompost	NaOH	140	F AAS (on-line)
Mn	Materiał biologiczny	Bufor amonowy	>55	F AAS (on-line)

*Dietyloditiokarbaminian

Sympozjum, Ślesin 15-17 maja 2006

8

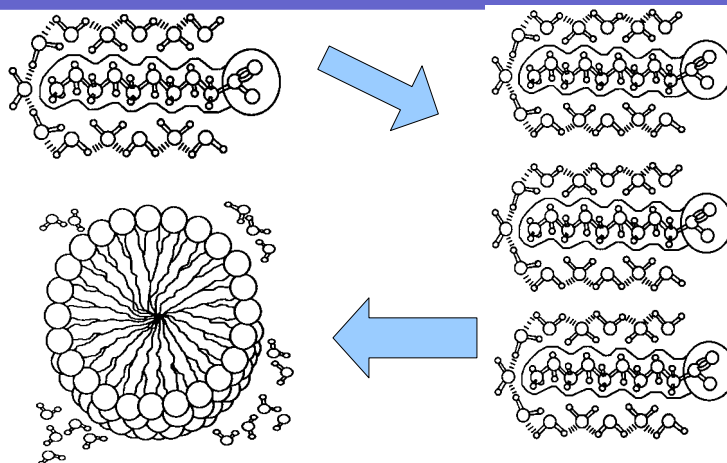
Ołów chelatowany przez ditizon



Symposium, Ślesin 15-17 maja 2006

9

CMC

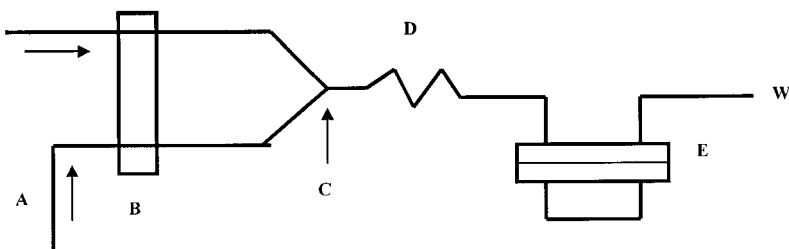


A. Sanz-Medel, M.R.F. de la Campa, E.B. Gonzales, M.L. Fernández-Sánchez, *Spectrochim. Acta B*, 1999, 54, 251

Symposium, Ślesin 15-17 maja 2006

10

Schemat zateżenia metali śladowych na ciekłych membranach

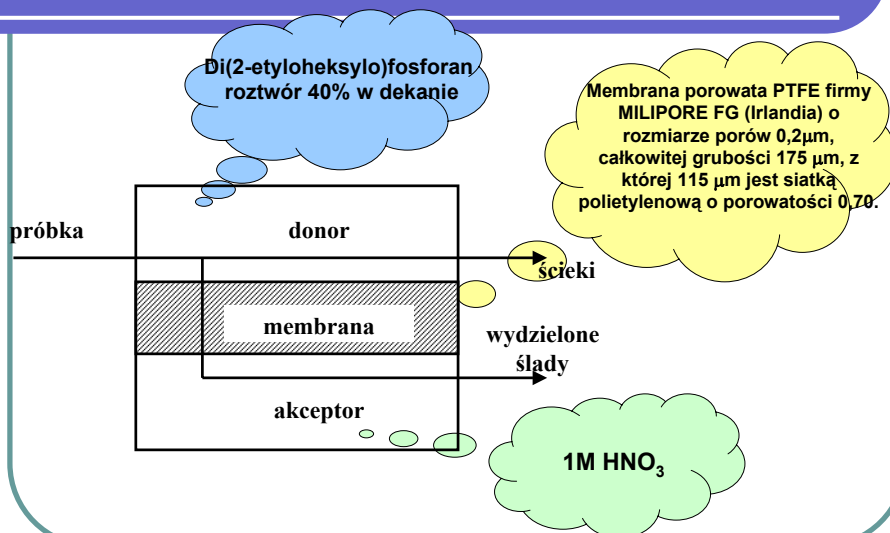


- A – próbka wody
- B – pompa perystaltyczna
- C – punkt mieszania
- D – pętla mieszania
- E – separator membranowy zawierający roztwór akceptora
- W - odpady

Symposium, Ślesin 15-17 maja 2006

11

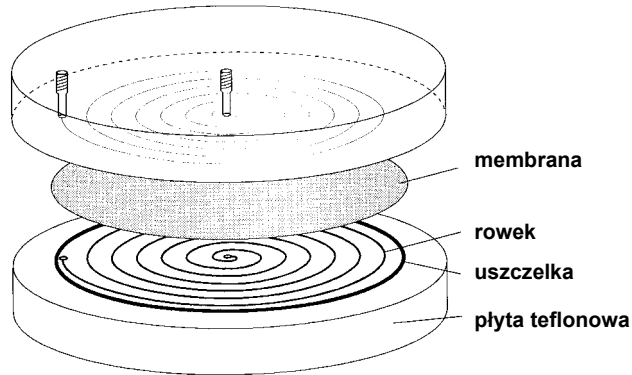
membrany



Symposium, Ślesin 15-17 maja 2006

12

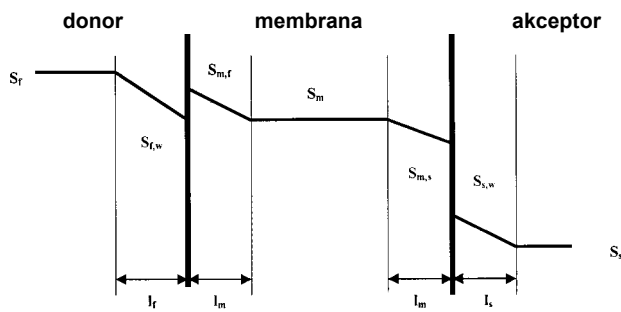
Membrany - schemat



Symposium, Ślesin 15-17 maja 2006

13

Model warstwowy i profile stężeń substancji w transporcie przez ciekłą membranę SLM



f – faza donorowa, s – faza akceptorowa, m - membrana

Symposium, Ślesin 15-17 maja 2006

14

Ekstrakcja ciecz – ciecz

Analityt	Próbka	Ekstrakcja ciecz - ciecz	Współczynnik zagęszczenia	Technika pomiarowa
Cd, Cu, Pb	Woda rzeczna	SLM	≤ 200	ET AS/F AAS (on-line)
Pb	Mocz	SLM	>200	F AAS (on-line)
Cr (III) , Cr (VI)	Wody głębinowa	SLM	Cr (III)–54, Cr (VI) –24	ET AAS (on-line)
Cd, Cu, Pb	Wody głębinowa	SLM	100-3000	ET AS/F AAS (on-line)
Ag, Au, Cd, Cu, Pb	Woda rzeczna, morska	Z wykorzystaniem punktu CMC	Ag–20, Au–30, Cd–29, Cu–16-17 Pb–25	F AAS (off-line)
Cd	Woda morska	Z wykorzystaniem punktu CMC	120	F AAS (off-line)
Ag, Au	Materiał geologiczny	Z wykorzystaniem punktu CMC	20	F AAS (on-line)
Pb	Ślina ludzka	Z wykorzystaniem punktu CMC	8	F AAS (off-line)
Cr (VI)	Ścieki	klasyczna ekstrakcja*	18	ET AAS (on-line)
Au	Woda morska	klasyczna ekstrakcja	1000	F AAS (on-line)
Au, Pd, Pt	Mocz ludzki	klasyczna ekstrakcja	25	ET AAS (on-line)

* - układ woda/olej

Symposium, Ślesin 15-17 maja 2006

15

Sorbenty stosowane w ekstrakcji ciecz – ciało stałe

- żywice jonowymienne
- modyfikowane żele krzemionkowe
- fulereny
- organizmy żywe
- modyfikowane zeolity
- sorbenty naturalne
- aktywowany tlenek glinu
- sorbenty modyfikowane odczynnikami kompleksującymi
- węgle aktywne

Symposium, Ślesin 15-17 maja 2006

16

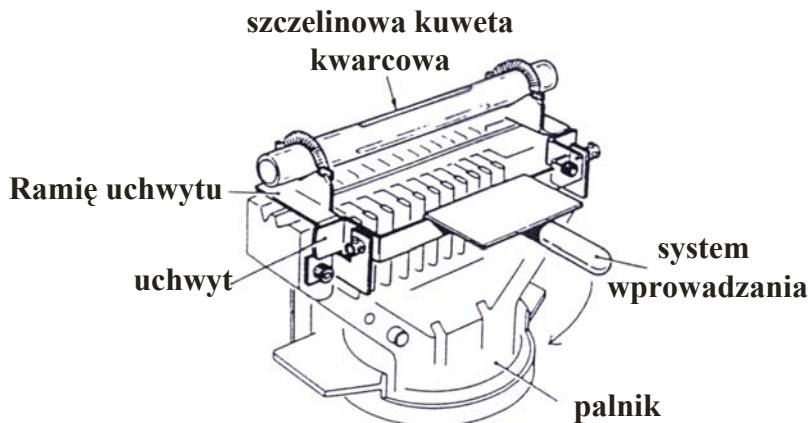
Ekstrakcja ciecz – ciało stałe

Analit	Próbka	Faza stała	Współczynnik zagęszczenia	Technika pomiarowa
Bi, Hg, Sn	Woda głębinowa	DDTC modyfikowany poliuretanem	30	ICP OES ²
Bi, Pb	Stopy metali	Węgiel aktywny	Bi-19, Pb-12	ET AAS ¹
Cd, Cu, Ni, Pb, Zn	Woda rzeczna	Kationit	30	ICP-MS ¹
Cd	Woda morska i rzeczna	C ₁₈	19	ET AAS ¹
Cr(III) i Cr całkowity	Woda morska	Żywice chelatujące z grupami iminodictowymi	Cr (III) -12	ICP-MS ¹
Cd, Co, Cr	Wody gruntowe	Węgiel aktywny	200	F AAS ²
Cd, Ni, Pb	Woda wodociągowa i morska, materiał biologiczny	Fulereny	110	F AAS ¹
Pb	Odczynniki wysokiej czystości	Modyfikowany żel krzemionkowy	77	ET AAS ¹
Sb (III) , Sb (V)	Woda wodociągowa, śnieg, moczu ludzki	Żel krzemionkowy modyfikowany C ₁₈	145	ET AAS ¹
Cd, Cu, Fe, Ni, Zn	Stopy metali	Bakteria (<i>escheria coli</i>)	10	F AAS ¹
Ag, Cr (VI), Cr (III), Cu	Osad rzeczny	Drożdże (<i>chlamydomonus reinhartii</i>)	Ag-125, Cr (III)-40, Cr (VI)-25, Cu-200-4000	F AAS ²

Symposium, Ślesin 15-17 maja 2006

1 - on-line, 2 - off-line
17

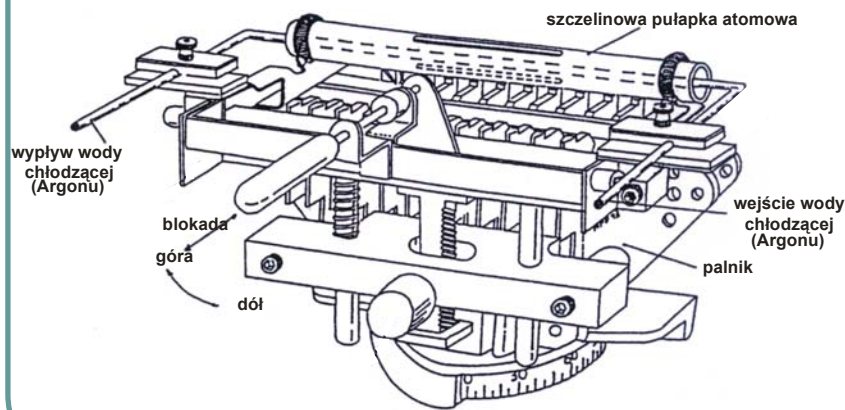
Schemat pułapki atomowej z kwarcową kuetą szczelinową (STAT).



Symposium, Ślesin 15-17 maja 2006

18

Szczelinowa pułapka atomowa z kolektorem chłodzonym wodą (STWCAT).



H. Matusiewicz, *Spectrochim. Acta B* 1997, 52, 1711

Symposium, Ślesin 15-17 maja 2006

19

Pułapka atomowa z wykorzystaniem techniki generowania wodorków

Analityt	Próbka	Współczynnik zagęszczenia	Technika pomiarowa	Założenie
As (III) i Sb (III)	Roztwór wodny	As – 167 Sb – 125	HG – AAS (on-line)	GF AAS, QT AAS, ICP OES
Tl	Roztwór wodny	17	HG – AAS (off-line)	GF AAS modyfikacja Pd
Pb	Woda z zatoki morskiej	20 – 27	HG – AAS (on-line)	GF AAS modyfikacja Ir, Zr, W

Symposium, Ślesin 15-17 maja 2006

20

Ważniejsze problemy walidacji procedury analitycznej zawierającej etap zagęszczenia

- Problem ślepej próby
- Odtwarzalność warunków zagęszczania
- Sposób kalibracji metody
- Badanie odzysku
- Zakres metody walidacji poprzez precyzyjne określenie rodzaju próbek uwzględniające mechanizm zagęszczania
- Badanie odporności procedury analitycznej ze szczególnym uwzględnieniem metody zagęszczania

Problem ślepej próby

- Czystość odczynników
- Czystość szkła laboratoryjnego
- Wymagania jakościowe w laboratorium (czystość powietrza, stopień zapylenia, itd.)
- Niezbędna ilość powtórzeń dla ustalenia wartości ślepej próby
- Czystość sorbenta, odczynnika kompleksującego, itd.



Obniżenie granicy wykrywalności /
oznaczalności metody

Odtwarzalność warunków zagęszczania

- Identyfikacja parametrów mających wpływ na odtwarzalność
np. pH roztworu, upakowanie kolumny jonowymiennej, szybkość przepływu eluenta, temperatura, czas sorpcji
- Dopuszczalny zakres zmian tych parametrów

Sposoby kalibracji metody

- Uwzględnienie specyfiki techniki zagęszczania w sposobie kalibracji
- Sposób kalibracji z uwzględnieniem wydajności zagęszczania

Badanie odzysku

- rola certyfikowanych materiałów odniesienia
- wpływ zgodności matrycowej próbki i materiału odniesienia na współczynnik odzysku
- zgodność poziomu analitu w próbce i materiale odniesienia

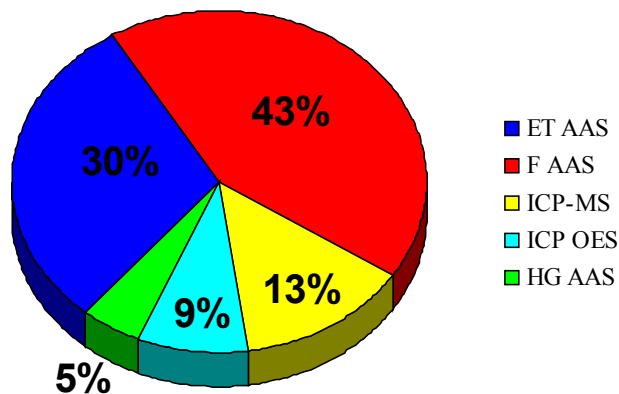
Zakres metody walidacji poprzez precyzyjne określenie rodzaju próbek uwzględniające mechanizm zagęszczania

- Jakie pierwiastki można zagęścić przy zadanych warunkach pomiarowych z uwzględnieniem procesu / mechanizmu zagęszczania?
- Jak skład matrycy wpływa na efektywność procesu zagęszczania?
- Forma chemiczna pierwiastka a zakres walidacji procedury analitycznej w przypadku badania specjacji chemicznej.

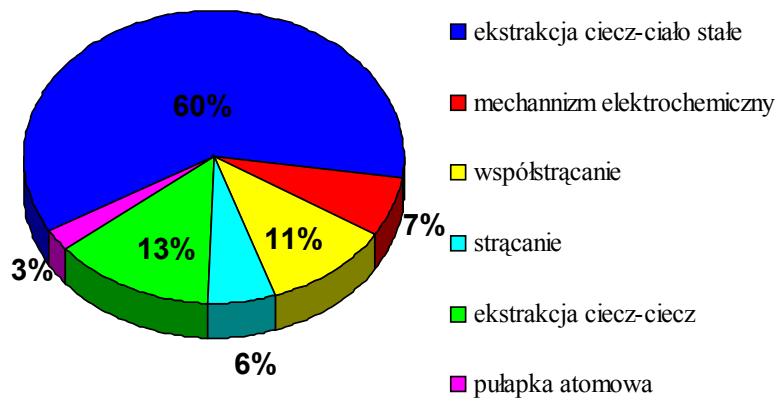
Badanie odporności procedury analitycznej ze szczególnym uwzględnieniem metody zagęszczania

- Określenie istotnych parametrów mających wpływ na proces zagęszczania
- Ocena parametrów procedury zagęszczania (odporny – nieodporny)
- Optymalizacja procedury zagęszczania na podstawie uzyskanych wyników badania odporności

Wnioski



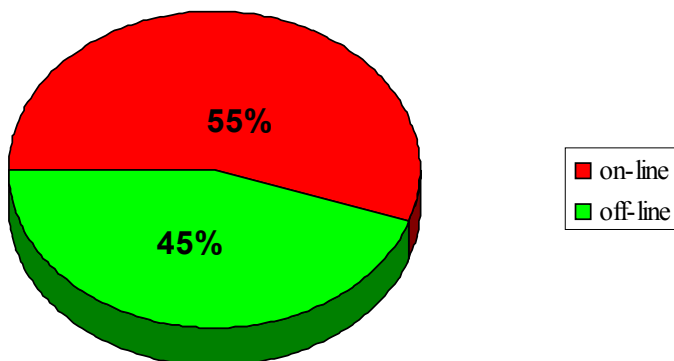
Wnioski



Symposium, Ślesin 15-17 maja 2006

29

Wnioski



Symposium, Ślesin 15-17 maja 2006

30