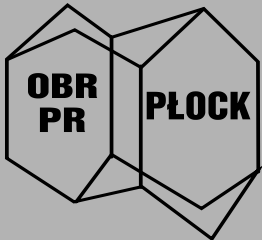


Kalibracja w spektrometrii atomowej - marzenia, a rzeczywistość

Z. Kowalewska



*Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Przemysłu Rafineryjnego S.A.,
ul. Chemików 5, 09-411 Płock, zofia.kowalewska@obr.pl*

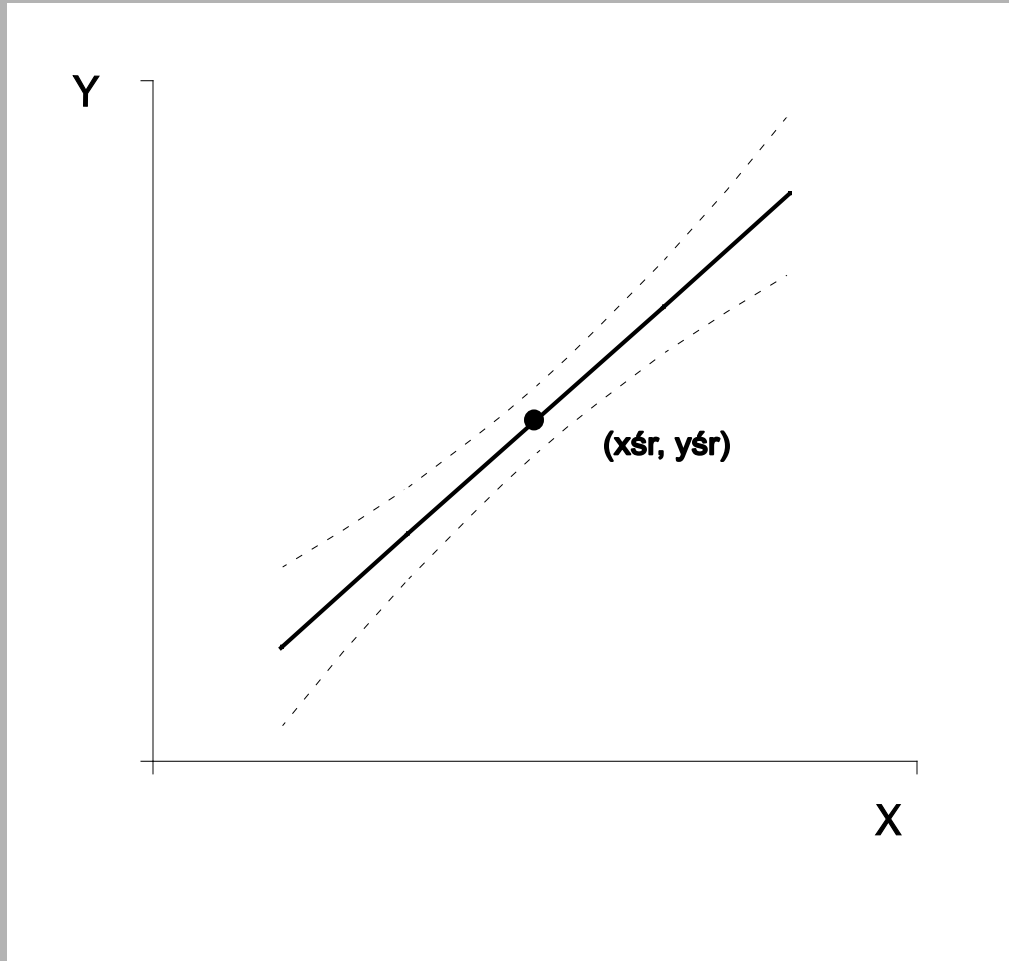
Marzenia chemika analityka

- **zależność wielkości sygnału analitycznego od zawartości oznaczanego pierwiastka liniowa w szerokim zakresie stężeń,**
- **wielkość sygnału dla tej samej ilości pierwiastka oznaczanego zawartego próbce i wzorcu taka sama niezależnie od obecności matrycy,**
- **wielkość sygnału dla tej samej ilości pierwiastka oznaczanego zawartego próbce i wzorcu taka sama niezależnie od formy analitu.**

Przedział ufności krzywej kalibracyjnej $y=ax+b$

Regresja liniowa zwykła.

Punkt $(x_{\text{śr}}, y_{\text{śr}})$ stanowi środek zakresu roboczego



Parametry
krzywej
kalibracyjnej:

a

b

s_a

s_b

$s_{y/x}$

r

s_m

v_m

$$s_{xp} = \frac{s_{y/x}}{a} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(y_p - y_{\acute{s}r})^2}{a^2 \sum_{i=1}^n (x_p - x_{\acute{s}r})^2}}$$

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}}$$

Niepewność (wariancja s_{xp}^2) wyznaczania nieznannej wartości x_p :

- rośnie ze wzrostem rozrzutu punktów pomiarowych
- scharakteryzowanego przez odchylenie standardowe resztowe $s_{y/x}$,
- maleje ze wzrostem liczby wzorców (n) i pomiarów (m),
- maleje ze wzrostem współczynnika kierunkowego prostej a (wzrostem czułości),
- rośnie ze wzrostem odległości sygnału y_p od średniej wartości y dla zakresu kalibracji

$$Q_{xx} = \sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{N}$$

$$Q_{xy} = \sum (x_i y_i) - \left(\sum x_i \times \frac{\sum y_i}{N} \right)$$

$$Q_{x^3} = \sum x_i^3 - \left(\sum x_i \times \frac{\sum x_i^2}{N} \right)$$

$$Q_{x^4} = \sum x_i^4 - \frac{(\sum x_i^2)^2}{N}$$

$$Q_{x^2 y} = \sum (x_i^2 \times y_i) - \left(\sum y_i \times \frac{\sum x_i^2}{N} \right)$$

Środek zakresu roboczego otrzymuje się z wzoru

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{N}$$

Wartość średnią z wartości zmiennych odpowiedzi, y_i , otrzymuje się z wzoru

$$\bar{y} = \frac{\sum y_i}{N}$$

Oszacować współczynniki równania funkcji kalibracji w następujący sposób:

$$c = \frac{(Q_{xy} \times Q_{x^3}) - (Q_{x^2 y} \times Q_{xx})}{(Q_{x^3})^2 - (Q_{xx} \times Q_{x^4})}$$

$$b = \frac{Q_{xy} - c Q_{x^3}}{Q_{xx}}$$

$$a = \frac{(\sum y_i - b \sum x_i - c \sum x_i^2)}{N}$$

Nieliniowa funkcja kalibracji drugiego stopnia

$$y = a + bx + cx^2$$

PN-ISO 8466-2

Nieliniowa funkcja kalibracji drugiego stopnia

$$y = a + bx + cx^2$$

$$I(\hat{x}) = \frac{s_y \cdot t_{f1,P}}{(b + 2c\hat{x})} \cdot \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{\hat{N}} + \frac{-(\hat{x} - \bar{x})^2 Q_{x4} + \left(\hat{x}^2 - \frac{\sum x_i^2}{N}\right) Q_{xx} - 2(\hat{x} - \bar{x}) \left(\hat{x}^2 - \frac{\sum x_i^2}{N}\right) Q_{x3}}{Q_{x4} Q_{xx} - (Q_{x3})^2}}$$

Przedział ufności:

$$\hat{x}_{1,2} = \hat{x} \pm I(\hat{x})$$

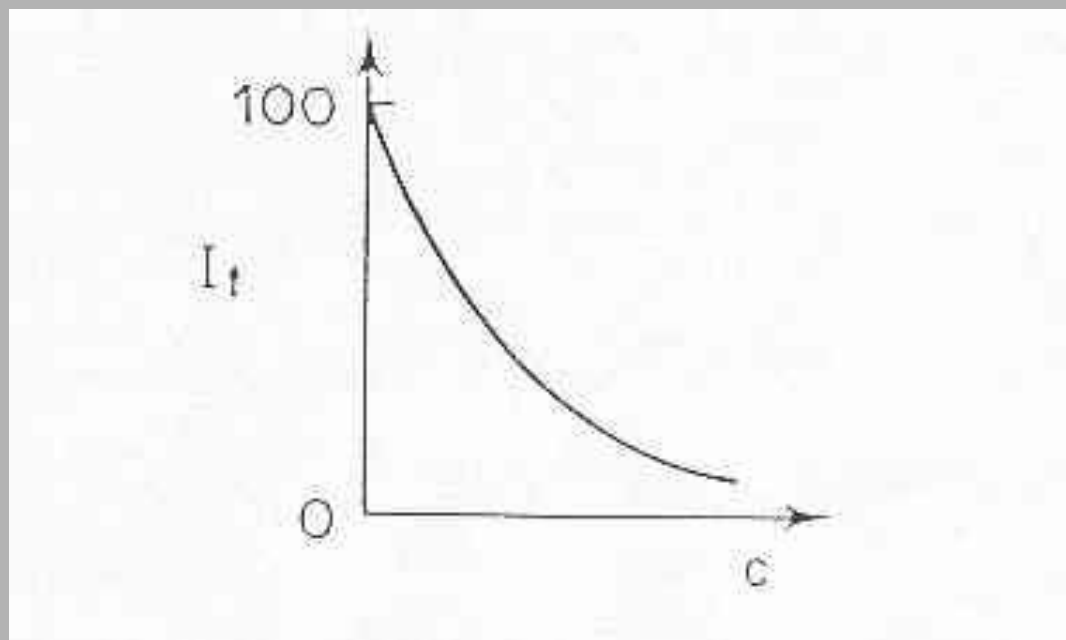
PN-ISO 8466-2

Założenia warunkujące zastosowanie regresji liniowej zwykłej

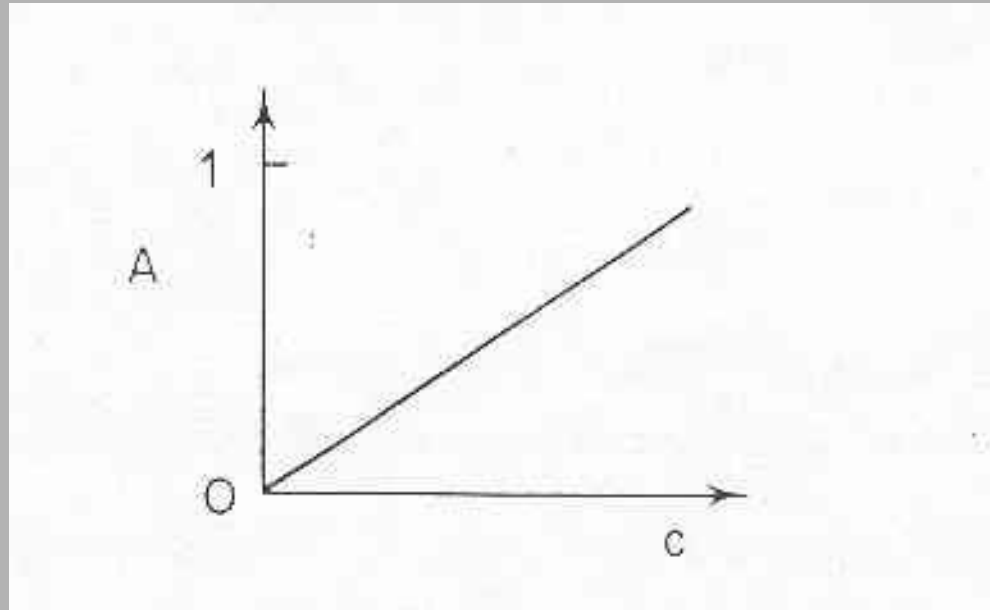
Najprostszy wariant metody najmniejszych kwadratów (regresję liniową zwykłą) można stosować przy następujących założeniach:

- zmienna niezależna x jest znana dokładnie, jej błąd jest zanedbywalny (niepewności stężeń wzorców są zanedbywalne w stosunku do niepewności pomiaru),**
- wszystkie pomiary są statystycznie niezależne (brak trendów, efektów pamięciowych),**
- rozkład zmiennej zależnej jest normalny,**
- wszystkie punkty krzywej kalibracyjnej są równnocenne - precyzja nie zależy od poziomu stężenia, wariancje wartości y_i dla poszczególnych punktów pomiarowych „ i ” są podobne.**

Zależność natężenia światła przechodzącego od stężenia

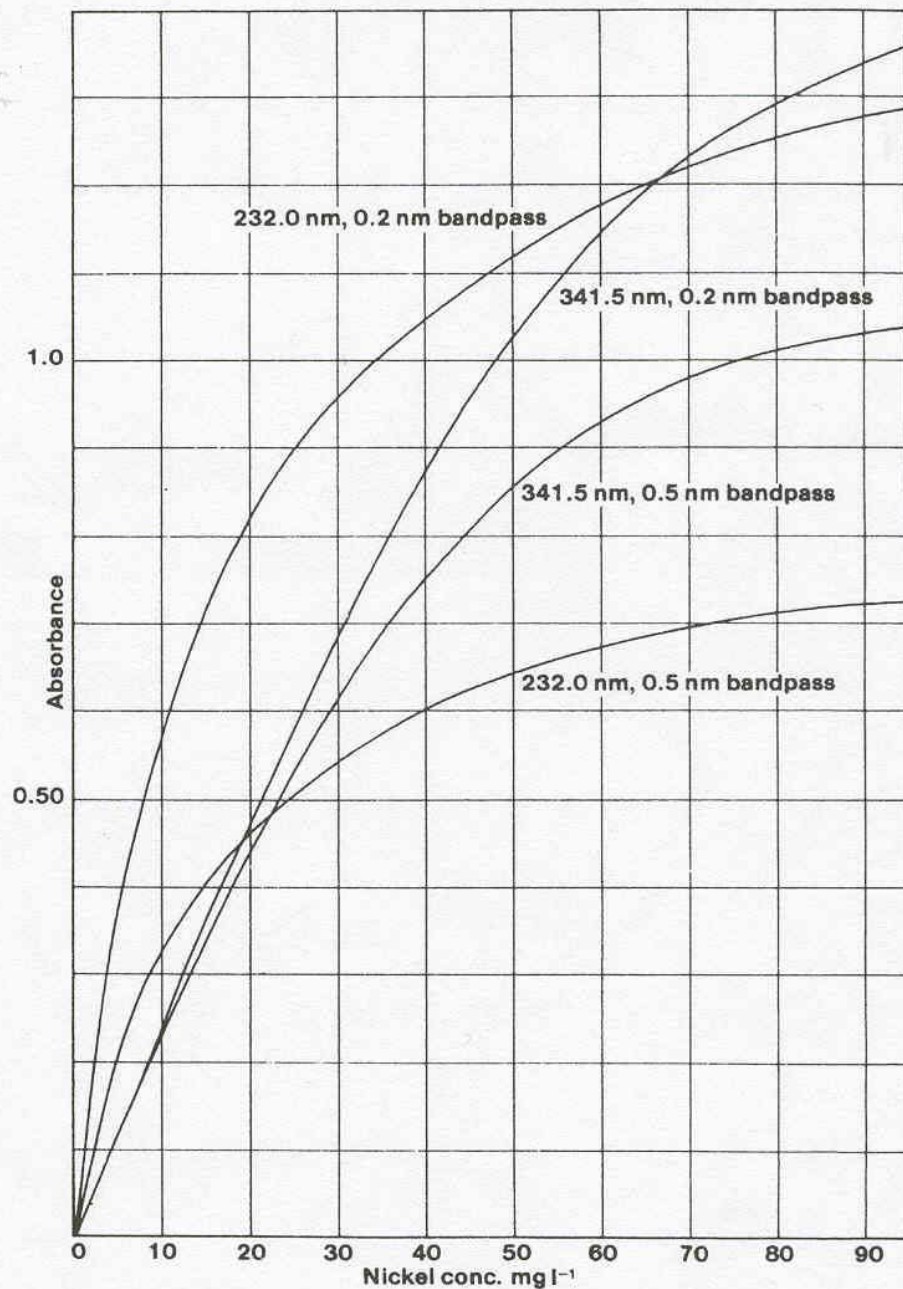


Zależność absorbancji od stężenia

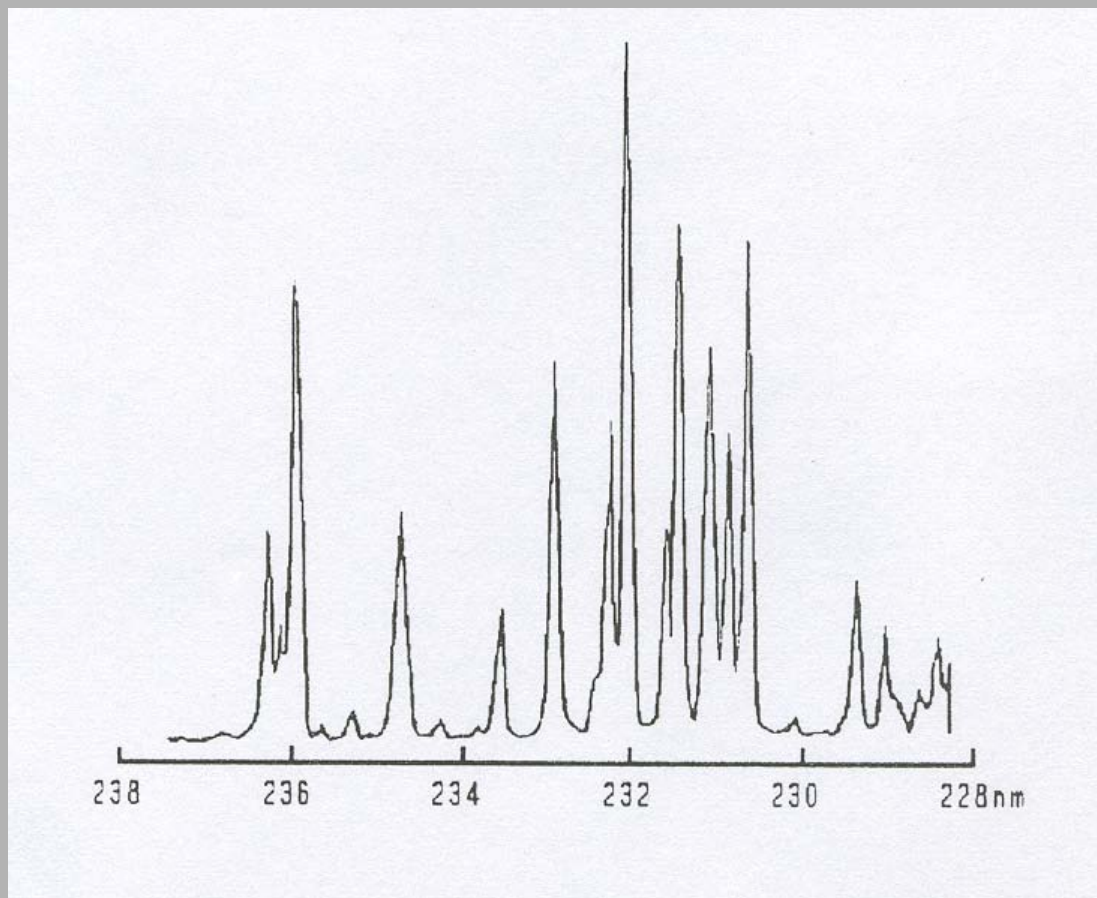


$$A = \log (I_0 / I_t)$$

$$A = \epsilon l c$$



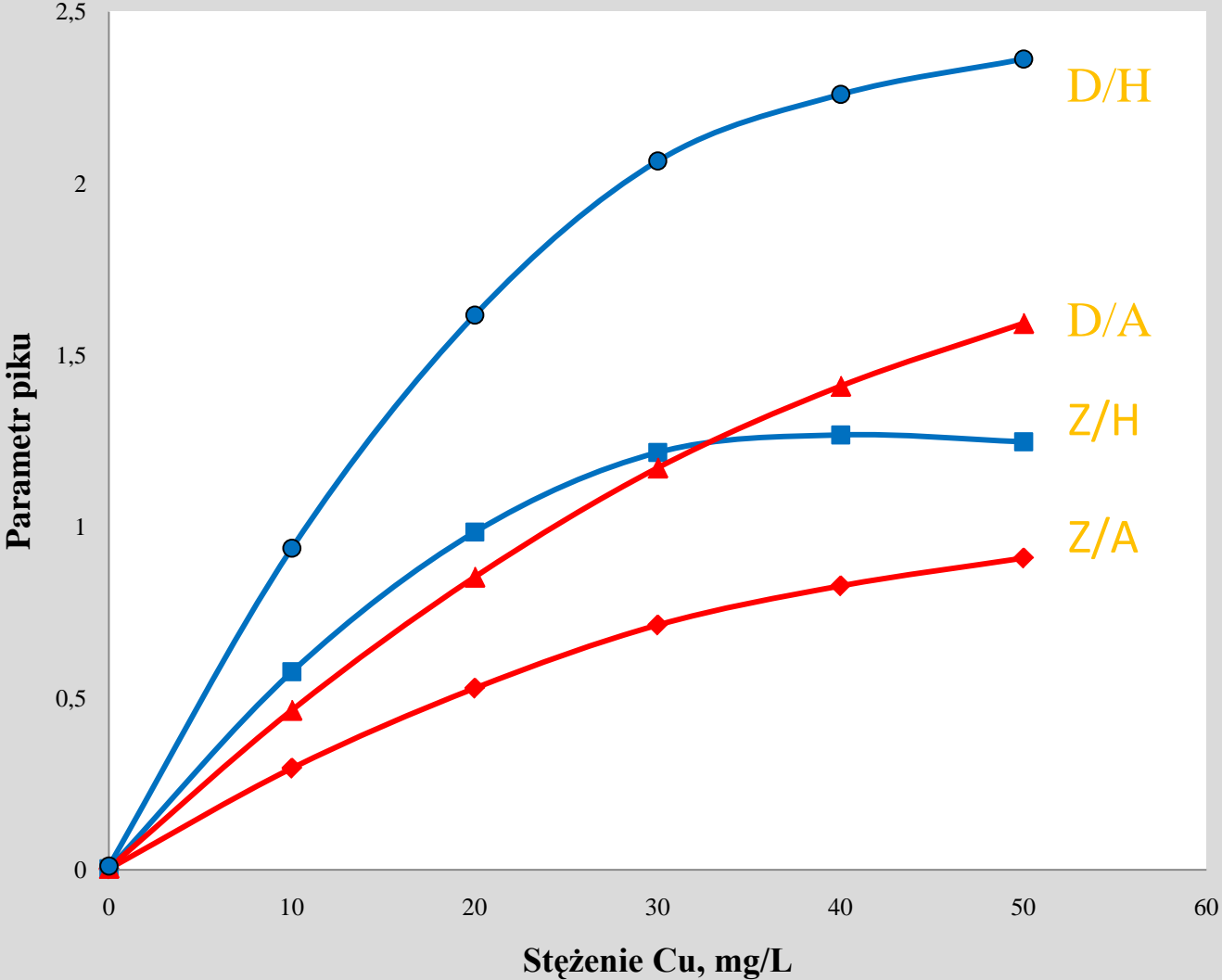
**Krzywe
kalibracyjne -
oznaczanie Ni za
pomocą FAAS**



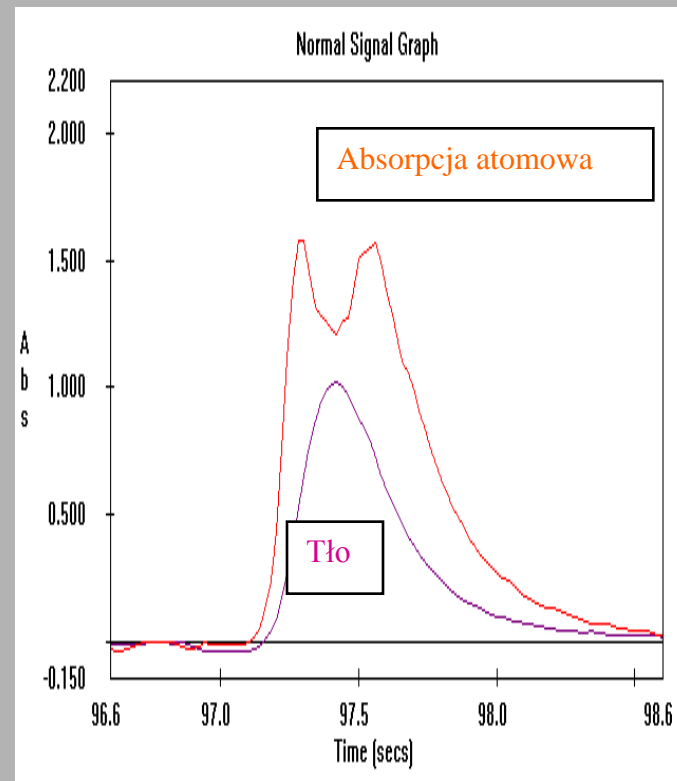
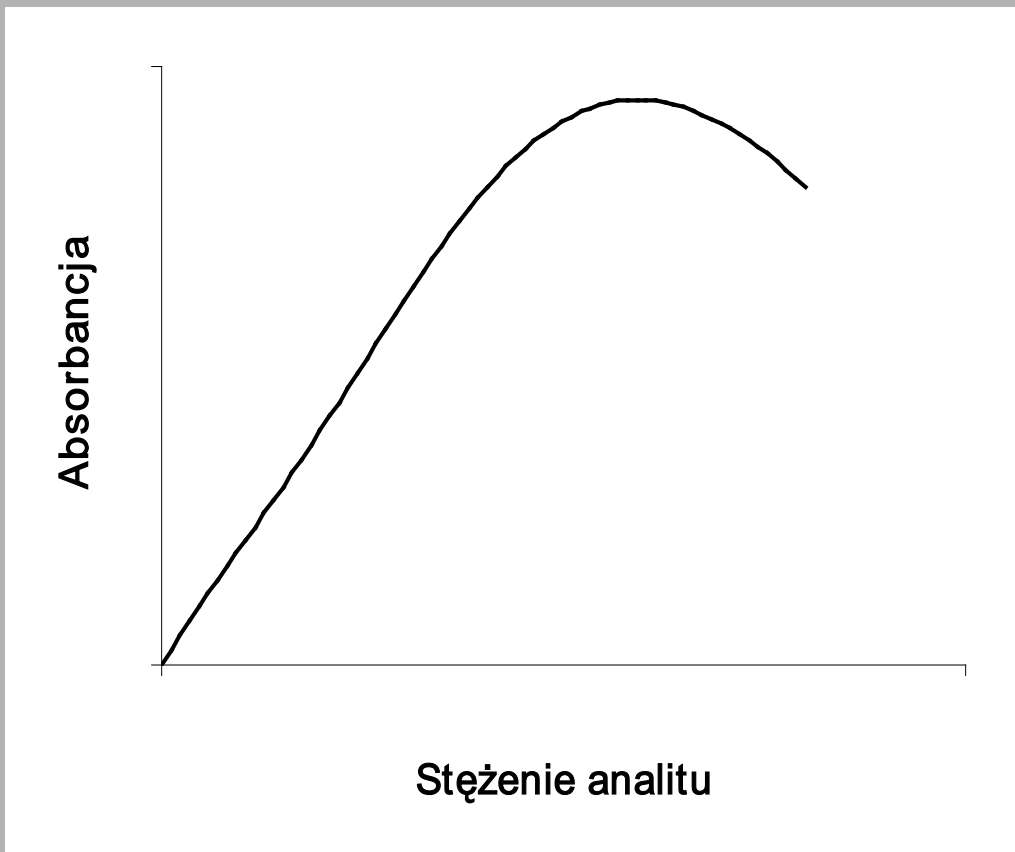
Emisja lampy niklowej (HCL) w pobliżu linii rezonansowej 232,0 nm

Cu

Krzywe kalibracji Cu (ETAAS)

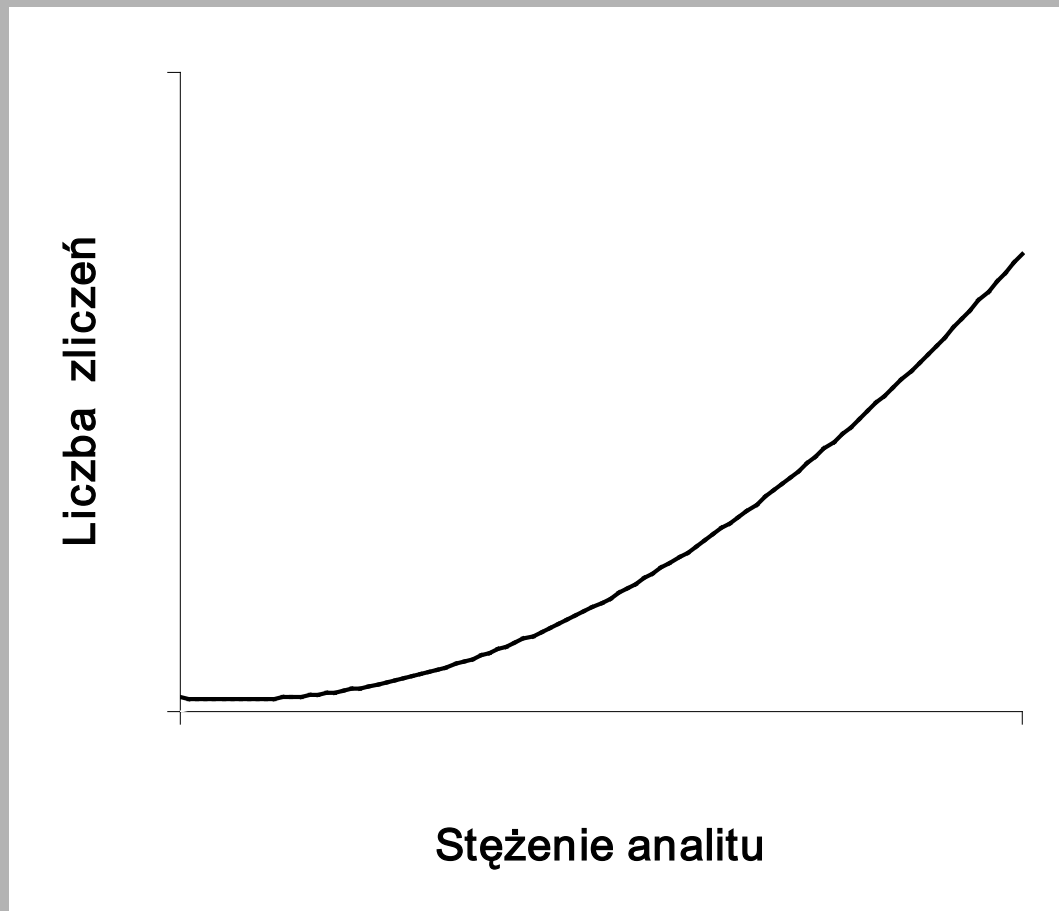


Krzywa kalibracyjna w przypadku występowania „roll over” (ETAAS)



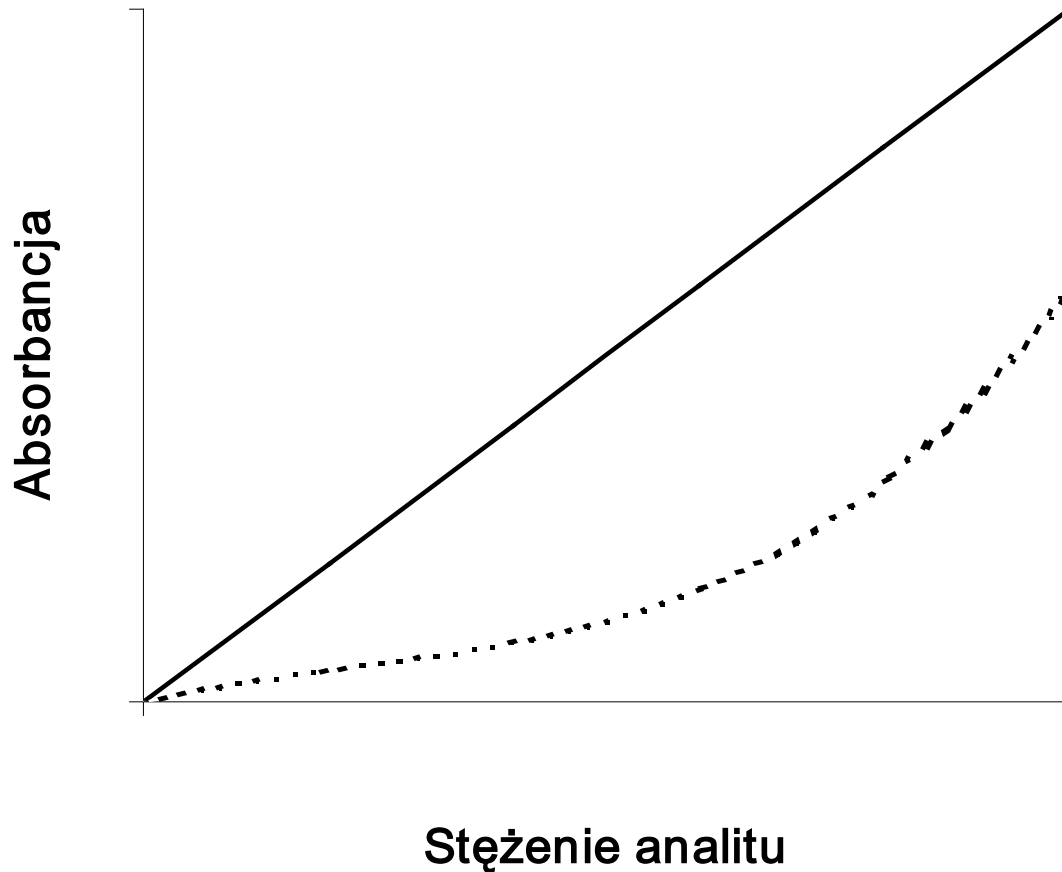
3 µg Cu

Krzywa kalibracyjna zaburzona problemami transportu analitu (ETV-ICP-MS)



Krzywa kalibracyjna

w przypadku interferencji jonizacyjnych w FAAS



+ bufor
dejonizujący

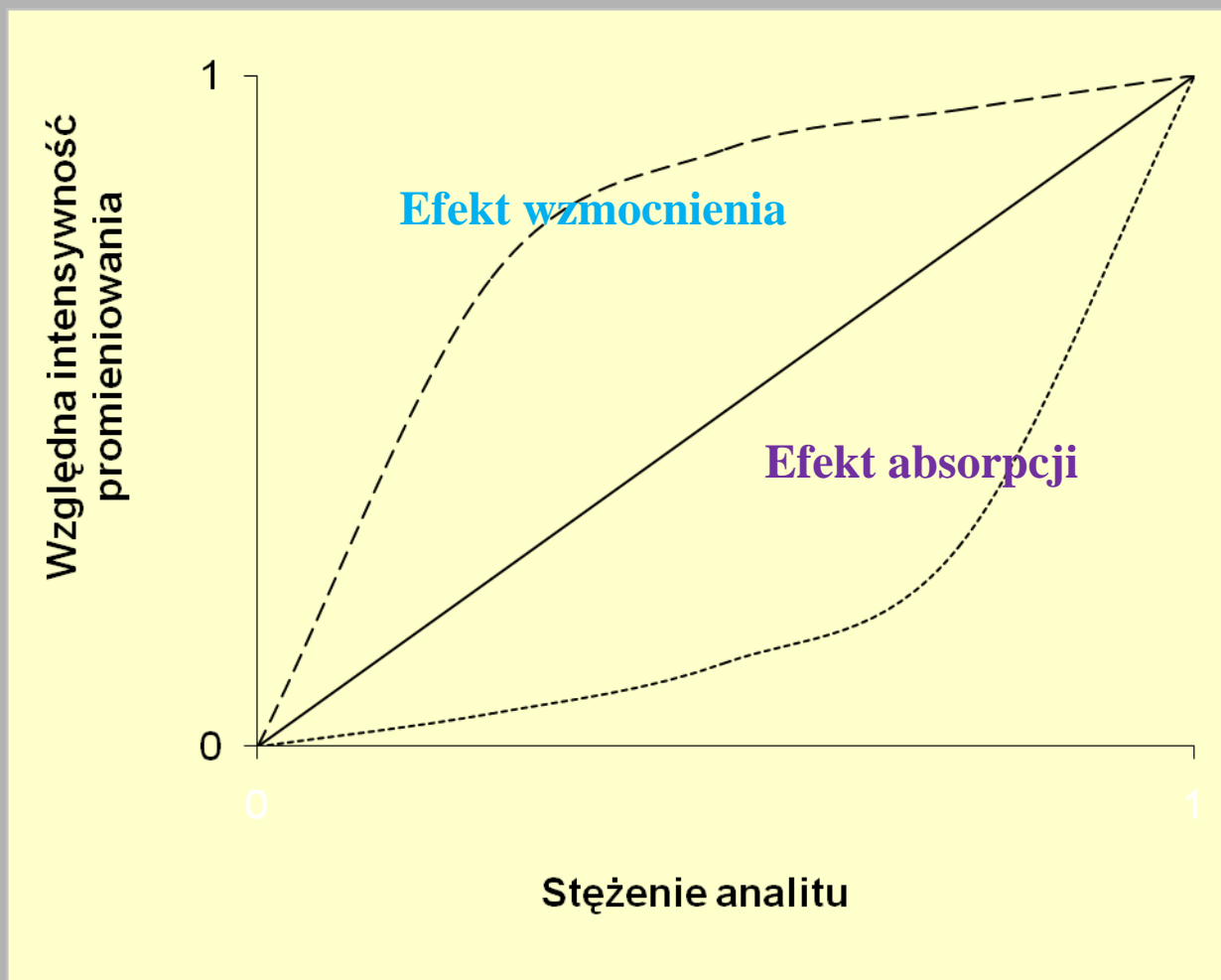
bez buforu
dejonizującego



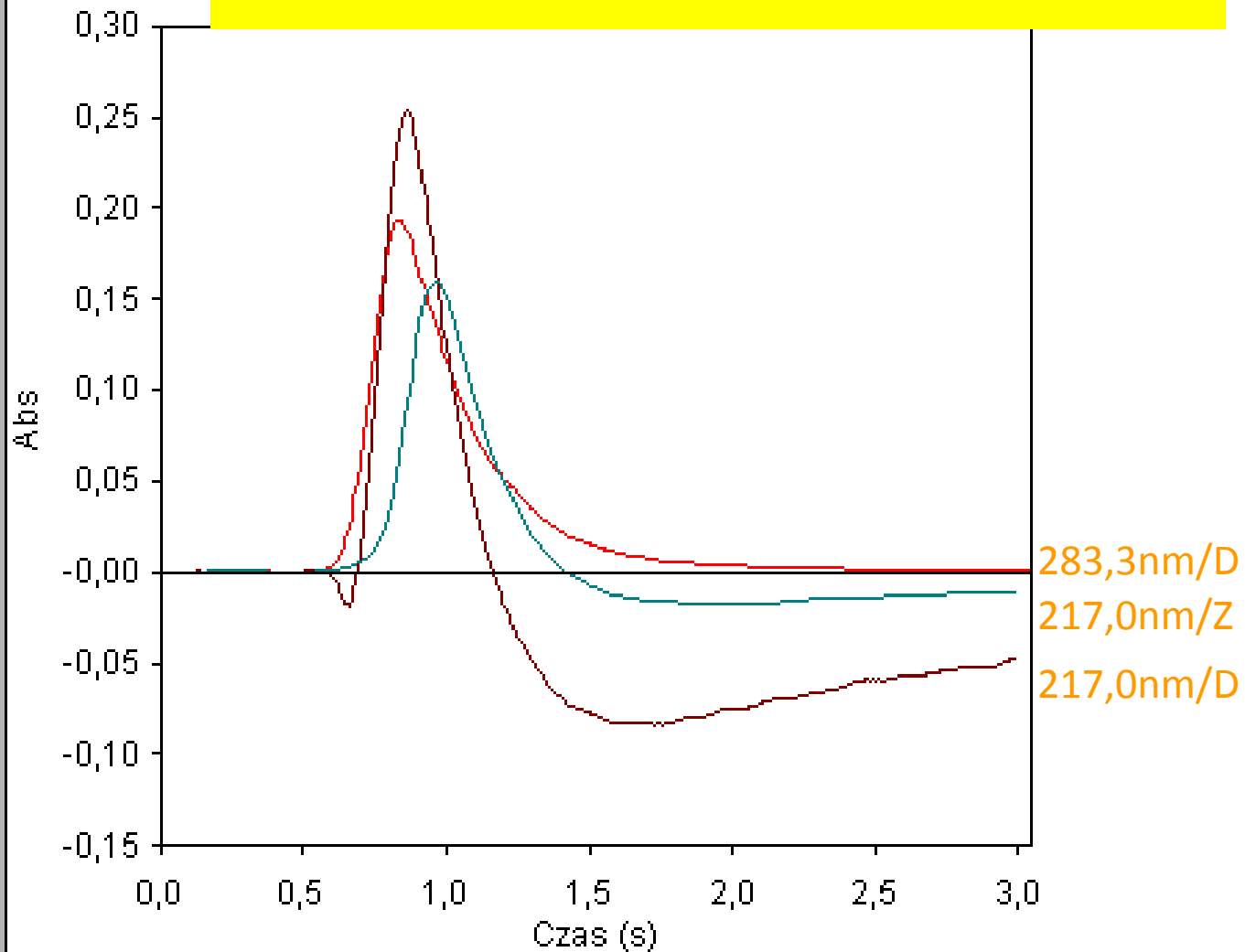
$$M = [M^+] [e] / [M]$$

<i>Akronim</i>	<i>Nazwa techniki</i>	<i>Forma analitu</i>
AAS	Absorpcyjna spektrometria atomowa	Atom w stanie podstawowym
AES	Emisyjna spektrometria atomowa	Atom w stanie wzbudzonym
ICP-OES	Emisyjna spektrometria optyczna ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej	Atom lub jon w stanie wzbudzonym
ICP-MS	Spektrometria mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej	Jon

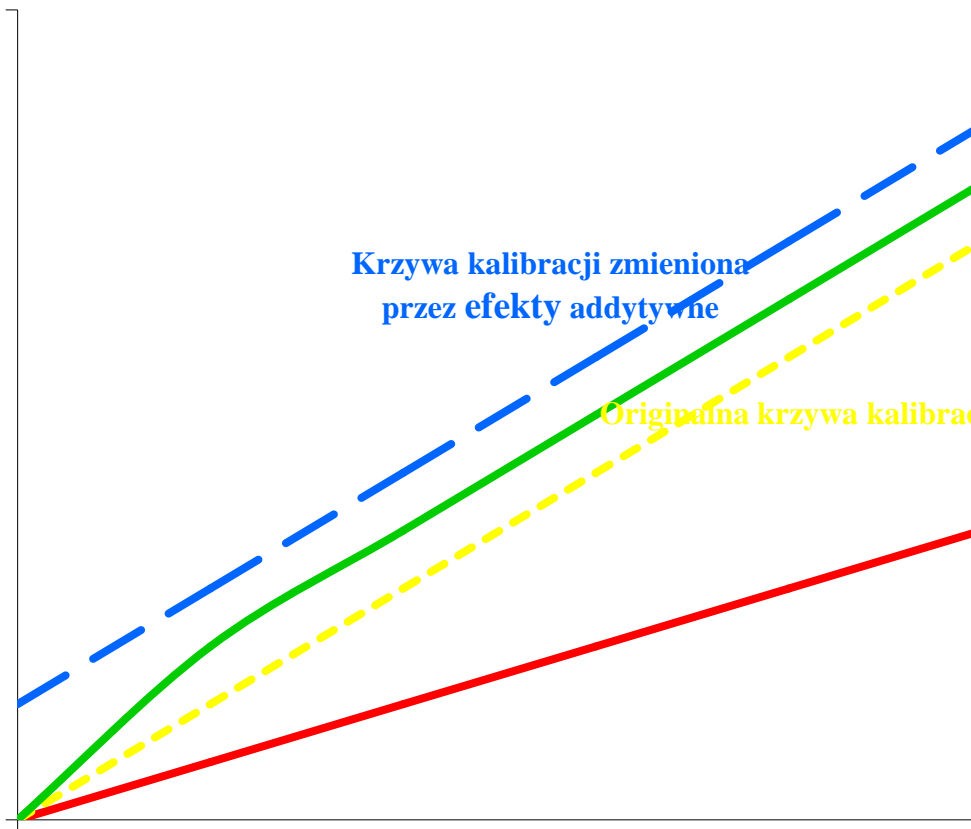
Krzywa kalibracyjna bez efektów matrycy (-) oraz zaburzona efektami absorpcji (...) lub wzmocnienia (- -) WD XRF



Oznaczanie ołowiu za pomocą ETAAS



Sygnal analityczny



Krzywa kalibracji zmieniona przez efekty addytywne

Originalna krzywa kalibracyjna

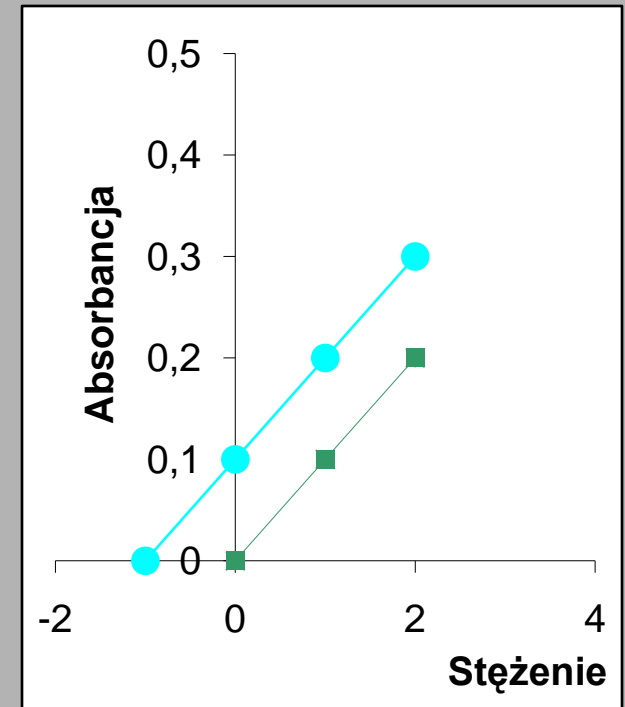
Krzywa kalibracji – efekty złożone

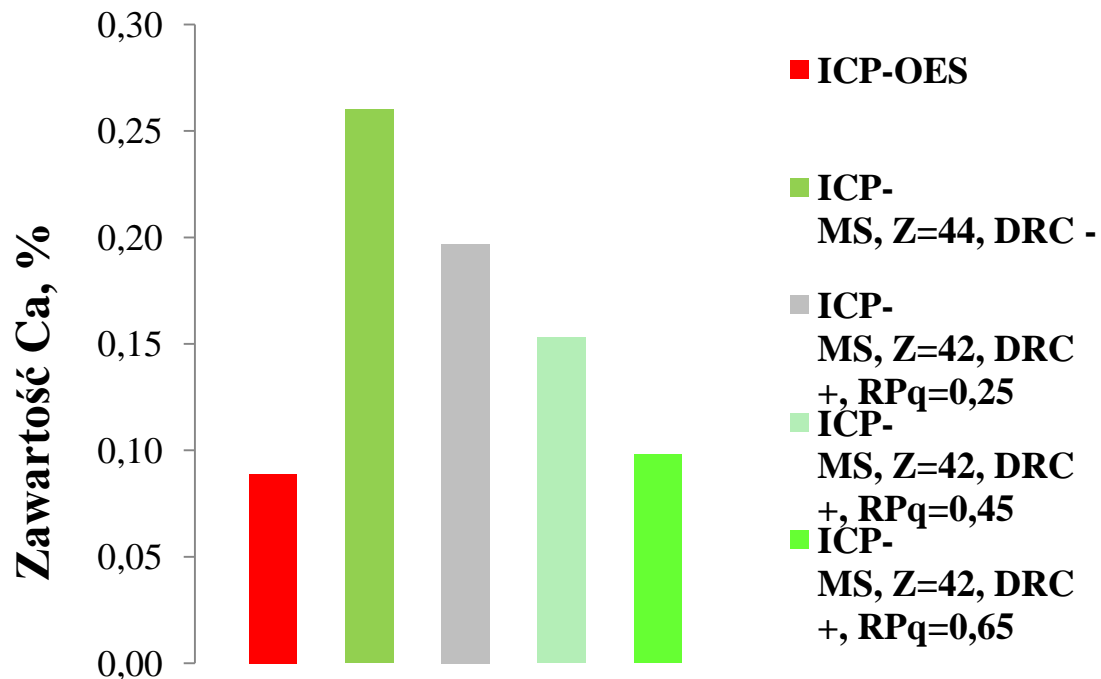
Krzywa kalibracji zmieniona przez efekty nieaddytywne

Stężenie analitu

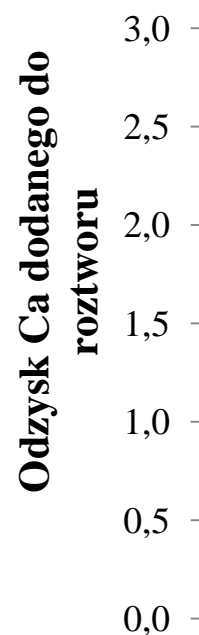
Założenia metody dodatku wzorca

- **Liniowa zależność sygnału analitycznego od stężenia analitu**
- **Jednakowe zachowanie w procesie analitycznym analitu oryginalnie zawartego w próbce i dodanego jako domieszka**
- **Liniowy przebieg ekstrapolowanego odcinka krzywej kalibracyjnej, który jest rzeczywistym przedłużeniem znanego odcinka krzywej kalibracji**
- **Stężenie matrycy stałe we wszystkich pomiarach**





Oznaczanie Ca w katalizatorach hydroodsiarczania za pomocą ICP-DRC-QMS



Metoda dodatku wzorca i kolejnych rozcieńczeń

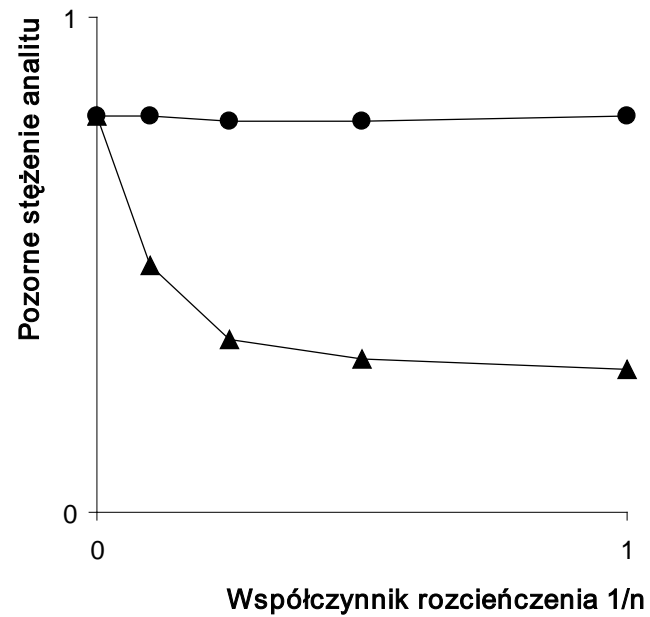
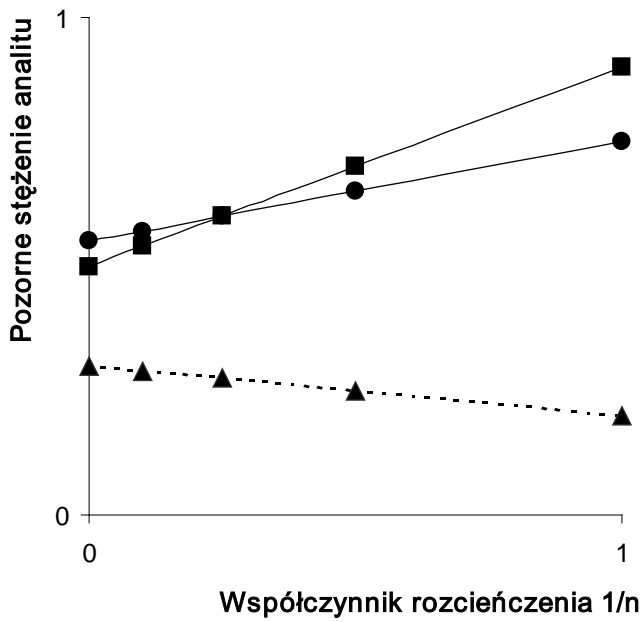
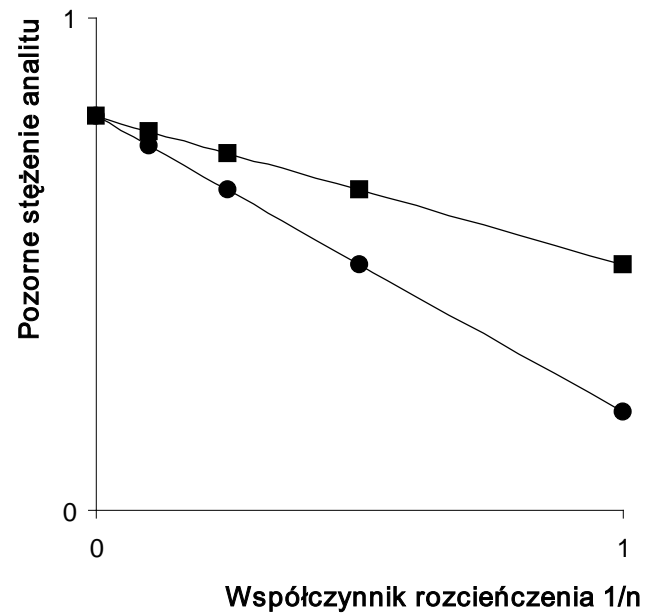
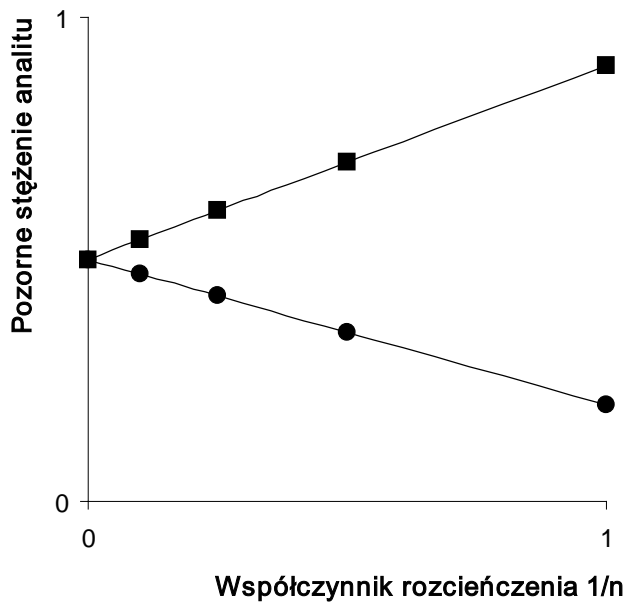
Pomiarom poddawane są:

- **roztwór próbki**
- **roztwór próbki z dodatkiem wzorca**
- **roztwór próbki z dodatkiem „buforu interferującego”**
- **roztwór próbki z dodatkiem „buforu interferującego” oraz dodatkiem wzorca**

Założenia:

- ***Brak interferencji addytywnych***
- ***Jednakowe zachowanie analitu oryginalnie zawartego w próbce i wprowadzonego jako domieszka***

- L. Pszonicki, „Rola metod ekstrapolacji przy interpretacji sygnałów analitycznych” w „Problemy jakości analizy śladowej w badaniach środowiska przyrodniczego” (Red. A. Kabata-Pendias, B. Szteke), Wydawnictwo Edukacyjne Z. Dobkowskiej, Warszawa 1998
- L. Pszonicki, W. Skwara, Talanta, 36 (1989), 1265.

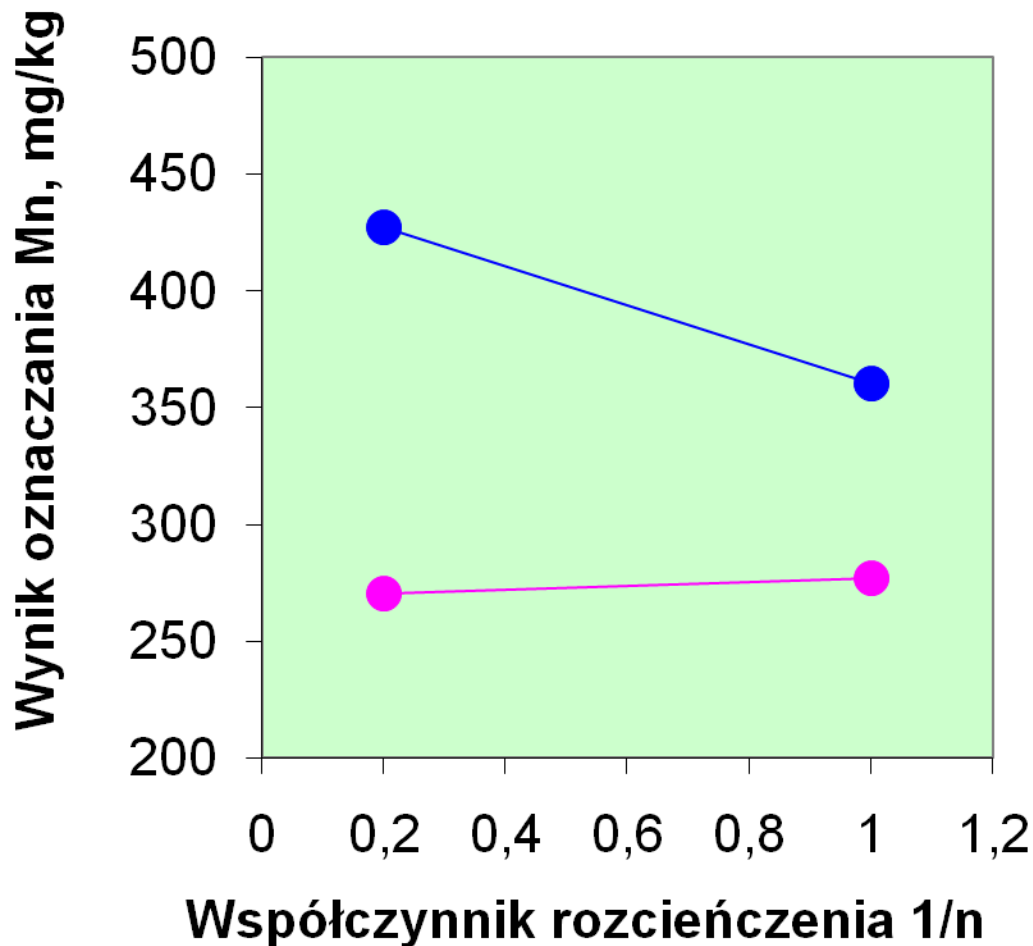


Wyniki oznaczeń Mn w glebach metodą FAAS

Wyniki
otrzymane
metodą
dodatku
wzorca:

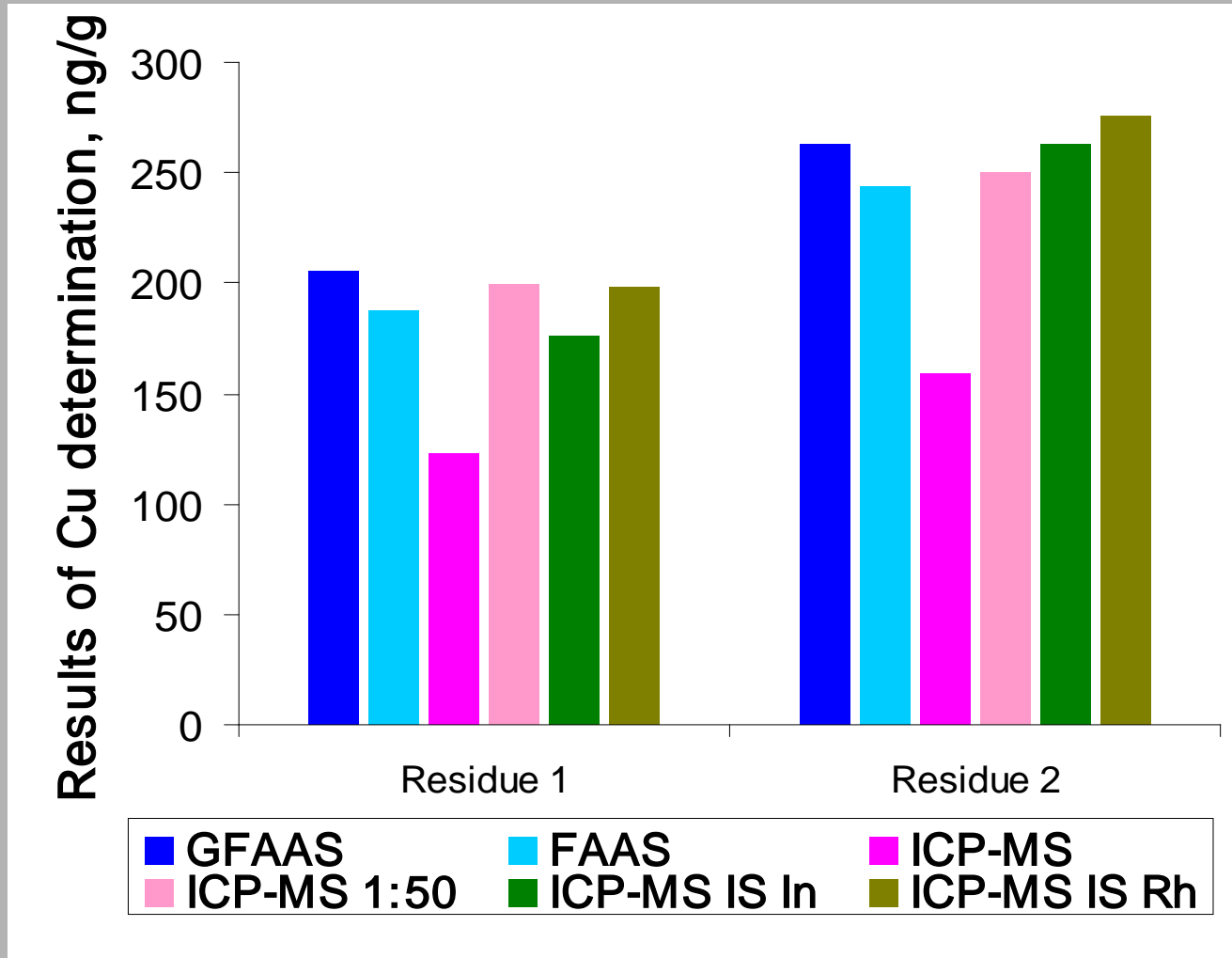
520 mg/kg
i

270 mg/kg



- gleba z rejonu składowania odpadów pochodzenia naftowego
- CRM - gleba zawierająca 266 +/- 18 mg/kg Mn

Effect of mineralized heavy petroleum matrix in ICP-MS



Eliminacja interferencji spektralnych w ICP-MS

Przykład korekcji matematycznej

Oznaczanie ^{64}Zn w obecności ^{64}Ni

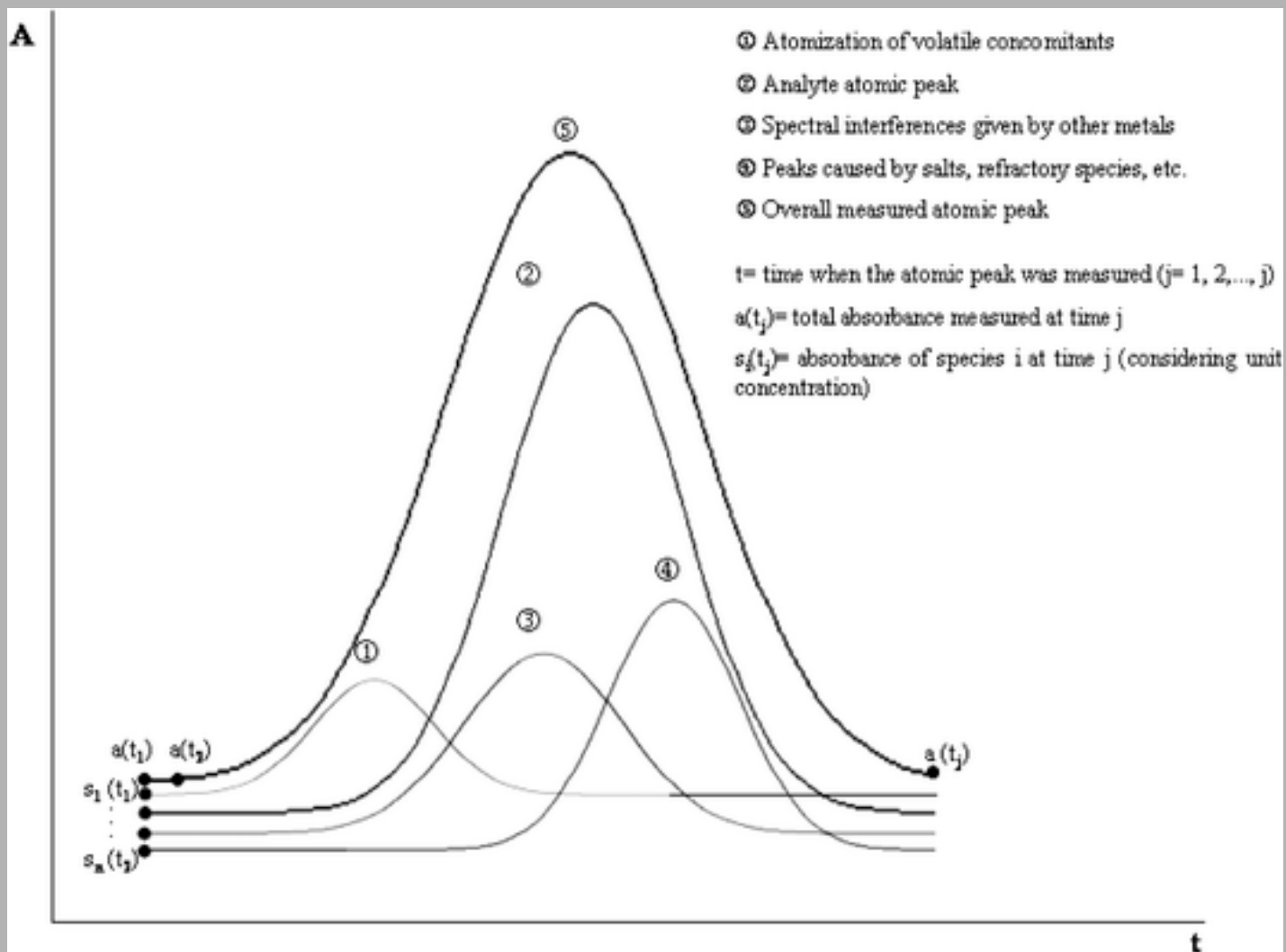
$$I^{64}\text{Zn} = I^{64}\text{całkowity} - (I^{60}\text{Ni} \times 26.2/0.92)$$

I-prąd jonowy

26.2 - wzbogacenie izotopu ^{60}Ni , 0.92 - wzbogacenie izotopu ^{64}Ni

Założenie: pomiar izotopu ^{60}Ni nie jest obarczony interferencjami

Możliwe składowe sygnału analitycznego w ETAAS



J. M. Andrade et al, JAAS, 23 (2008) 15-28

Roztwór próbki

Rozpuszczalnik
+ matryca

Analit

?

Roztwór wzorca

Rozpuszczalnik

Analit

Efekt formy analitu

- Zaleta - analiza specjacyjna
- Wada - oznaczanie całkowitej zawartości analitu

Przykłady efektu analitu w spektrometrii atomowej

- FAAS - oznaczanie Pb w benzynie

Sygnal TML 3 x wyższy niż sygnał TEL

- HG AAS – różnice sygnałów dla różnych stopni utlenienia analitu

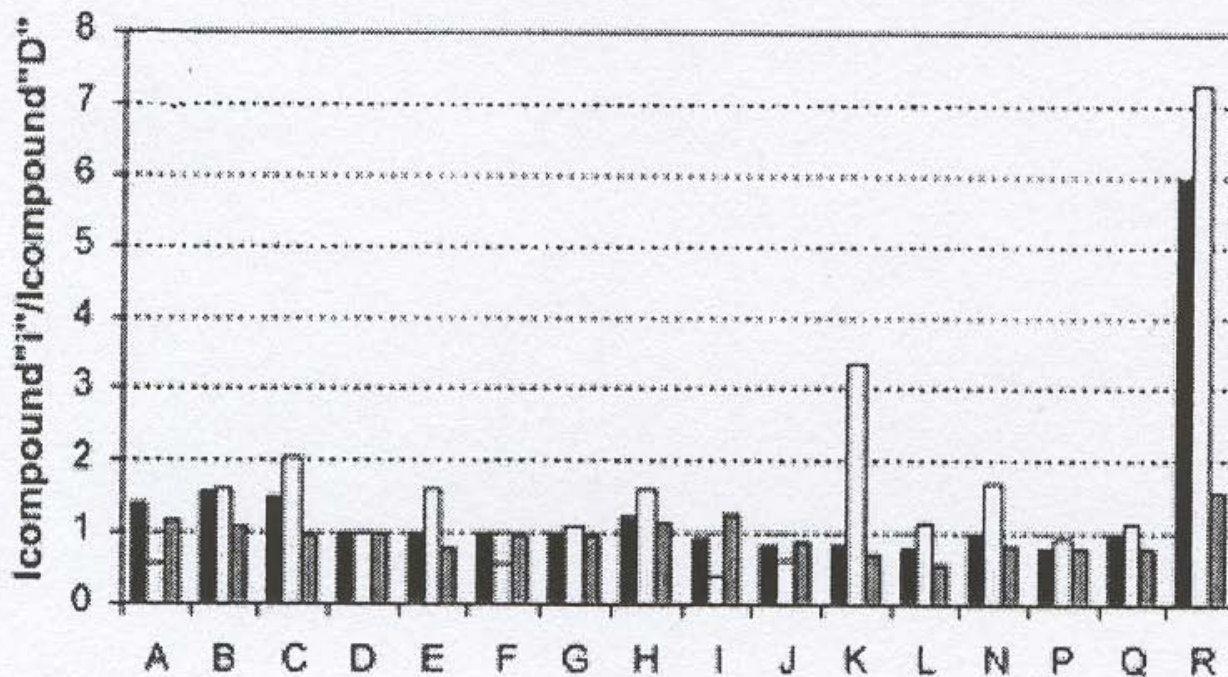
As(V)/As(III):

0,027/0,045

0,035/0,139

0,006/0,022

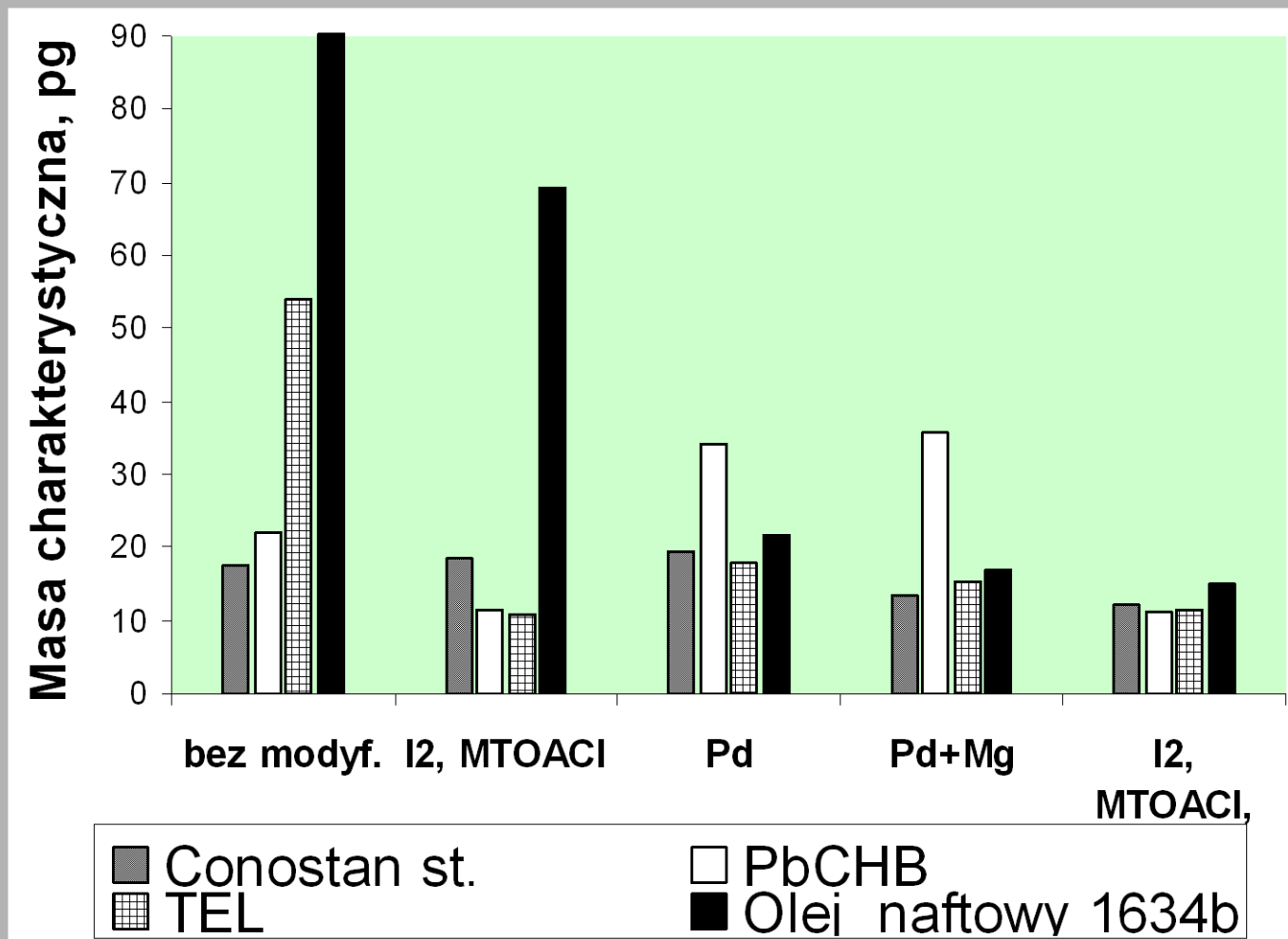
Przykład efektu analitu w ICP-OES



Chemiczna forma Si

Pneumatic concentric nebulizer+cyclonic spray chamber ■ **Cross-flow nebulizer+double pass spray chamber** ■ **Pneumatic concentric nebulizer+total consumption system**

Sygnal ETAAS różnych organicznych form Pb rozpuszczonych w rozpuszczalniku organicznym w zależności od formy analitu i warunków analizy



**Oznaczenie chloru
w syntetycznym płynie hydraulicznym**

Matryca: fosforany alkilowe

Poziom zawartości: 2-200 mg/kg

Forma analitu: nieznaną

Bezpośrednia analiza metodą ICP-OES

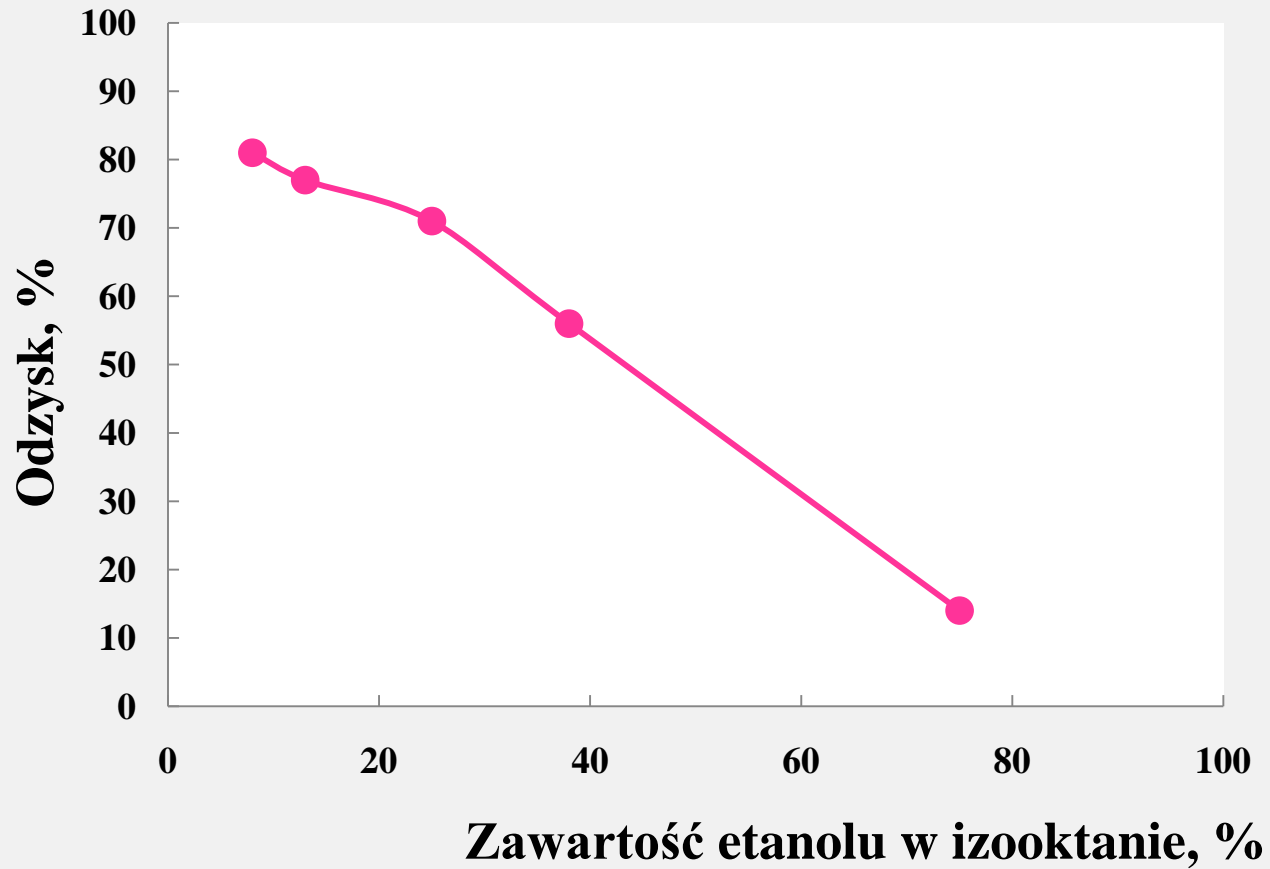
(P. Janko, E. Zarzycka, Zespół Badań Chemicznych PLL LOT S.A)

- przykład efektu analitu

Badany związek Cl	Prężność par w 20°C, hPa	Temperatura wrzenia, °C	Średni odzysk, %
CHCl ₃	213	61	1103
CCl ₄	121	77	1082
C ₆ H ₆ Cl	12	132	330
C ₈ H ₁₇ Cl	1,5	183	116
Wzorzec Conostan	-	-	99,7

Odzysk dla 5-ciu CRM „Chlorine in lubricating base oil”: 88-101%, średnio 95%

Wpływ etanolu (tlenu) na sygnał chloru



Oznaczanie chloru w syntetycznym płynie hydraulicznym

Technika oznaczania	Problem analityczny	Odzysk, %
ICP-OES	Efekt analitu	do 1100
WD XRF	Efekt matrycy	<10

Przykładowe składowe niepewności

Dokładny i precyzyjny pomiar analitu we wzorcu

- Niepewność wzorca (oznaczona przez dostawcę)
- Niepewność przygotowania wzorca do analizy
- Niepewność pomiaru analitu we wzorcu
- Niepewność stałości składu wzorca

Dokładny i precyzyjny pomiar analitu w próbce

- Niepewność przygotowania próbki do analizy
- Niepewność pomiaru analitu w próbce
- Niepewność stałości składu wzorca

Właściwy dobór wzorca i warunków pomiaru

- Niepewność wpływu różnic składu (matryca, analit) wzorca i próbki na wynik oznaczenia

Wnioski

- **Charakter zależności kalibracyjnej, a także efekty matrycy i zróżnicowanie efektu analitu mogą w istotny sposób wpływać na dokładność analiz wykonywanych za pomocą technik spektrometrii atomowej**
- **Znajomość techniki analitycznej nie tylko umożliwia właściwe stosowanie kalibracji (uzyskiwanie poprawnych wyników analitycznych) ale także optymalizację metody w kierunku wyeliminowania wszelkich czynności zbędnych zagrażających środowisku naturalnemu (**zielona chemia**)**

Dziękuję za uwagę

*Dyskusja terminologiczna dotycząca metody „wzorca” wewnętrznego:
T. Kantor, Spectrochim. Acta Part B, 63 (2008) 518-524*