

Ślepa próba

GBC Rodzinnie
Zakopane 2010

Jacek Sowiński
GBC Polska
js@gbcpolska.pl
www.gbcpolska.pl

Problem narasta...

- Tendencje / oczekiwania → obniżanie granic wykrywalności i oznaczalności
- Pojawiają się w laboratoriach coraz bardziej czułe techniki
- AAS płomień -> AAS kuweta/ICP OES -> ICP-MS
- Stare techniki zyskują nowe „wynałazki” zwiększające czułość:
 - Płomień -> kuweta
 - Płomień -> płomień + atom trap
 - Płomień (kuweta) -> + Super Lampy
 - Płomień -> wodorki
 - ICP -> ICP + wodorki

Problem narasta...

- ✓ Kontaminacja środowiska / otoczenia
- ✓ Zanieczyszczenie powietrza
- ✓ Jakość wody (na wejściu urządzeń czyszczących)
- ✓ Nowe technologicznie materiały (+ z zastosowaniem nano-technologii)
 - meble
 - wykładziny podłogowe
 - farby ścienne
 - odzież
 - opakowania

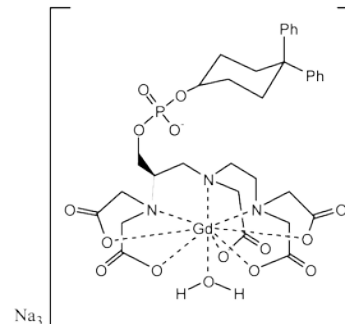
Vasovist

gadofosveset trisodium

0.25 M roztwór

Gd=157.25

0.03 mmol/kg masy ciała = 0.12 ml/kg



Możliwości wstępnej „detekcji” problemu

- ✓ Kuweta grafitowa i ICP daje możliwość wstępnego określenia czy mamy problem:
 - Na wykresie krzywej atomizacji lub skanie pików w ICP wizualnie można określić czy w sygnale ślepej próby pojawia się (wizualnie) pik, czy nie
 - Porównując pik (wizualnie) ślepej próby i najniższego wzorca/próbki można intuicyjnie ocenić jak duży mamy problem
- ✓ Technika płomieniowa – jako technika typowo porównawcza – nie daje możliwości wstępnej oceny
 - Przyrząd trzeba na „coś” wyzerować – to „coś” (woda?) może mieć bardzo duży udział absorpcji „ślepej”
- ✓ Technika wodorkowa/zimnych par
 - Możliwości pośrednie – można chwilowo NIE generować wodorków i porównać sygnały
- ✓ Technika zimnych par z kumulacją (amalgamowaniem) na Au
 - Możliwości podobne jak w przypadku kuwety grafitowej (sygnałem jest pik)

Ślepa próba kalibracyjna

Jak jest odejmowana ślepa próba kalibracyjna?

The image shows two overlapping windows of the GBC SavantAA software. The top window displays the results for a blind sample, and the bottom window shows the same results with a different value for the blind sample.

Top Window: GBC SavantAA Ver 2.04b12 - Wyniki - 24,04,07.res

Analiza I : C:\Program Files\GBC Avanta Ver 2.02
Metoda Pb woda naturalna
Pełna kalibracja

Etykieta	Stężenie	Abs	RSD	czba pow
Ślepa kal.	—*	0.000	—	1
Wzorzec 1	5.00	0.112	0.74	3
Wzorzec 2	10.00	0.224	1.99	3
Wzorzec 3	25.00	0.520	1.02	3

Ślepa kalibracyjna
Tue Apr 24 09:50:17 2007
0.000*

Bieżąca Abs 0.0000

Bottom Window: GBC SavantAA Ver 2.04b12 - Wyniki - 24,04,07.res

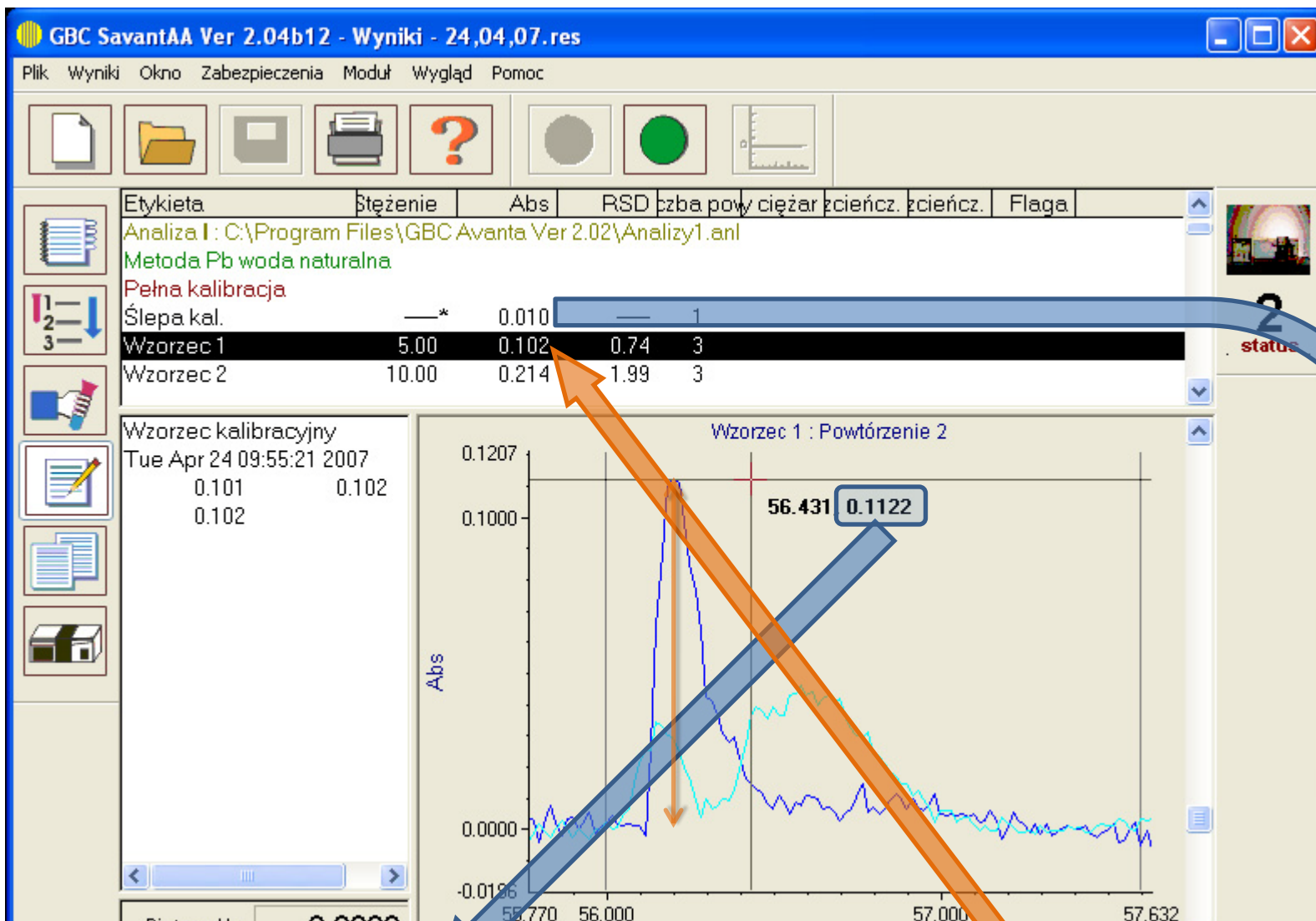
Analiza I : C:\Program Files\GBC Avanta Ver 2.02\Analizy1.anl
Metoda Pb woda naturalna
Pełna kalibracja

Etykieta	Stężenie	Abs	RSD	czba pow
Ślepa kal.	—*	0.010	—	1
Wzorzec 1	5.00	0.102	0.74	3
Wzorzec 2	10.00	0.214	1.99	3
Wzorzec 3	25.00	0.510	1.02	3

Ślepa kalibracyjna
Tue Apr 24 09:50:17 2007
0.010*

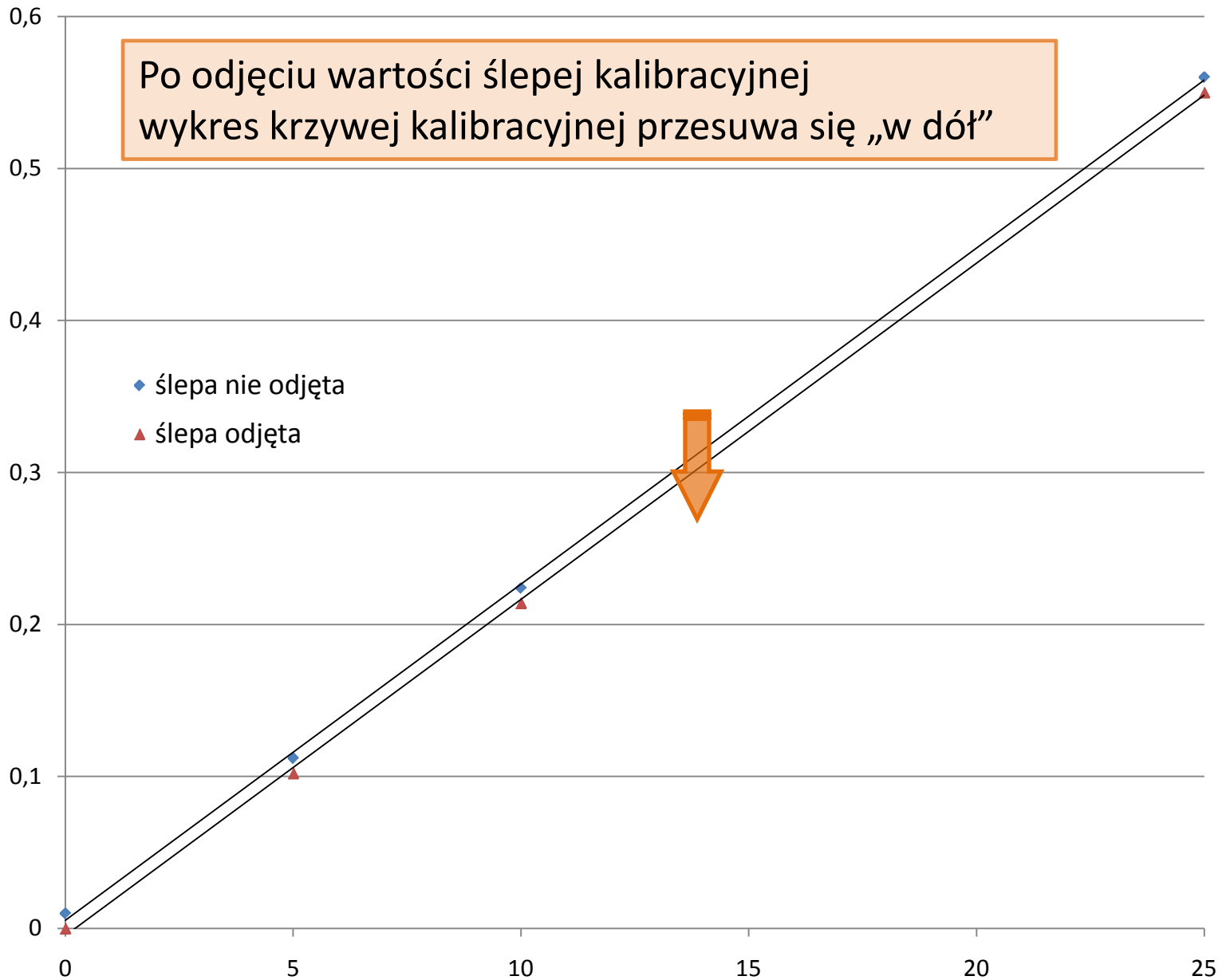
Bieżąca Abs 0.0000

Ślepa próba kalibracyjna



0,112 — **0,010** = **0,102**
Zmierzone — ślepa

Ślepa próba kalibracyjna

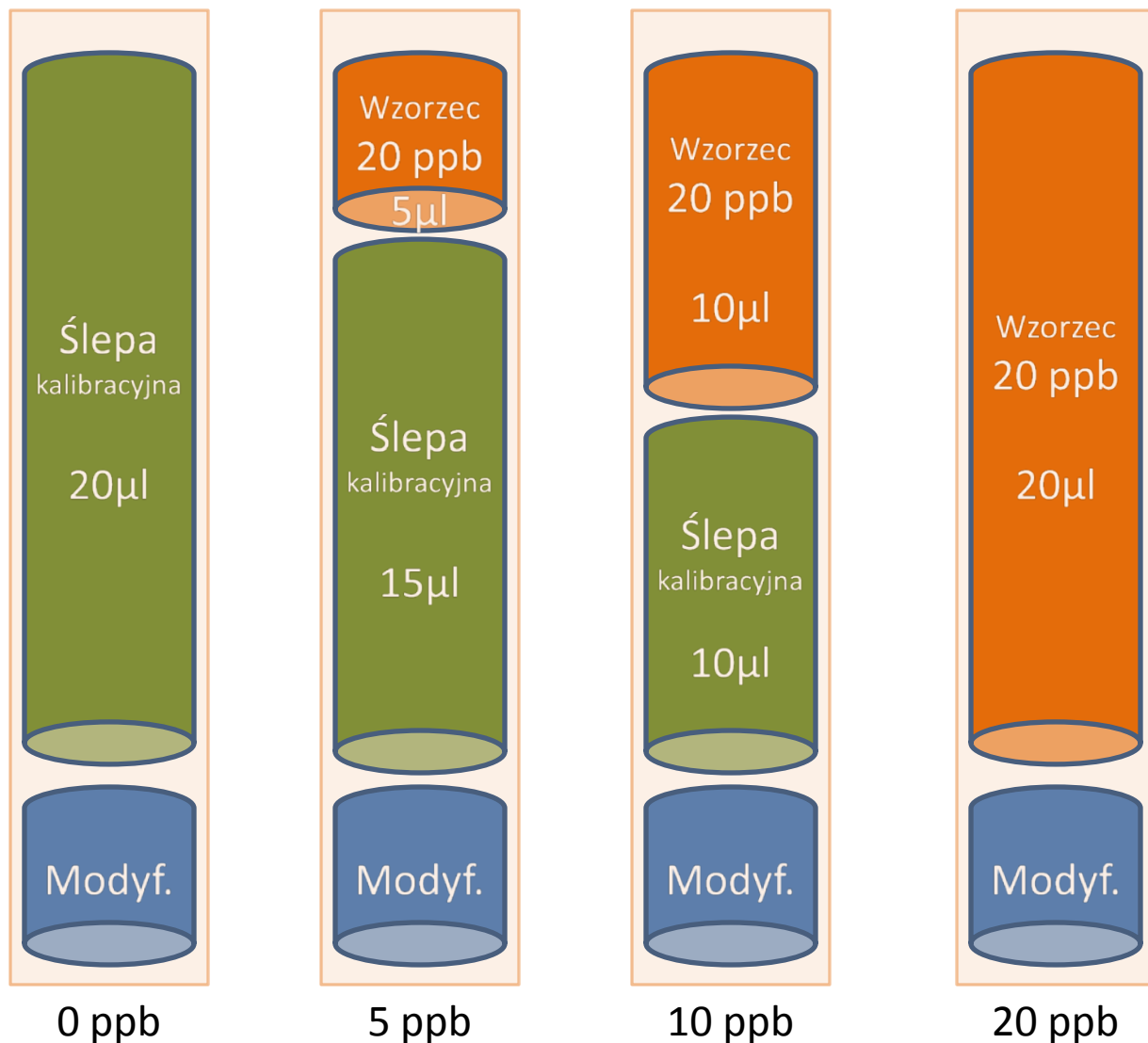


Wzorzec podstawowy 20 ppb

Poszczególne stężenia zadeklarowane: 5, 10 i 20 ppb

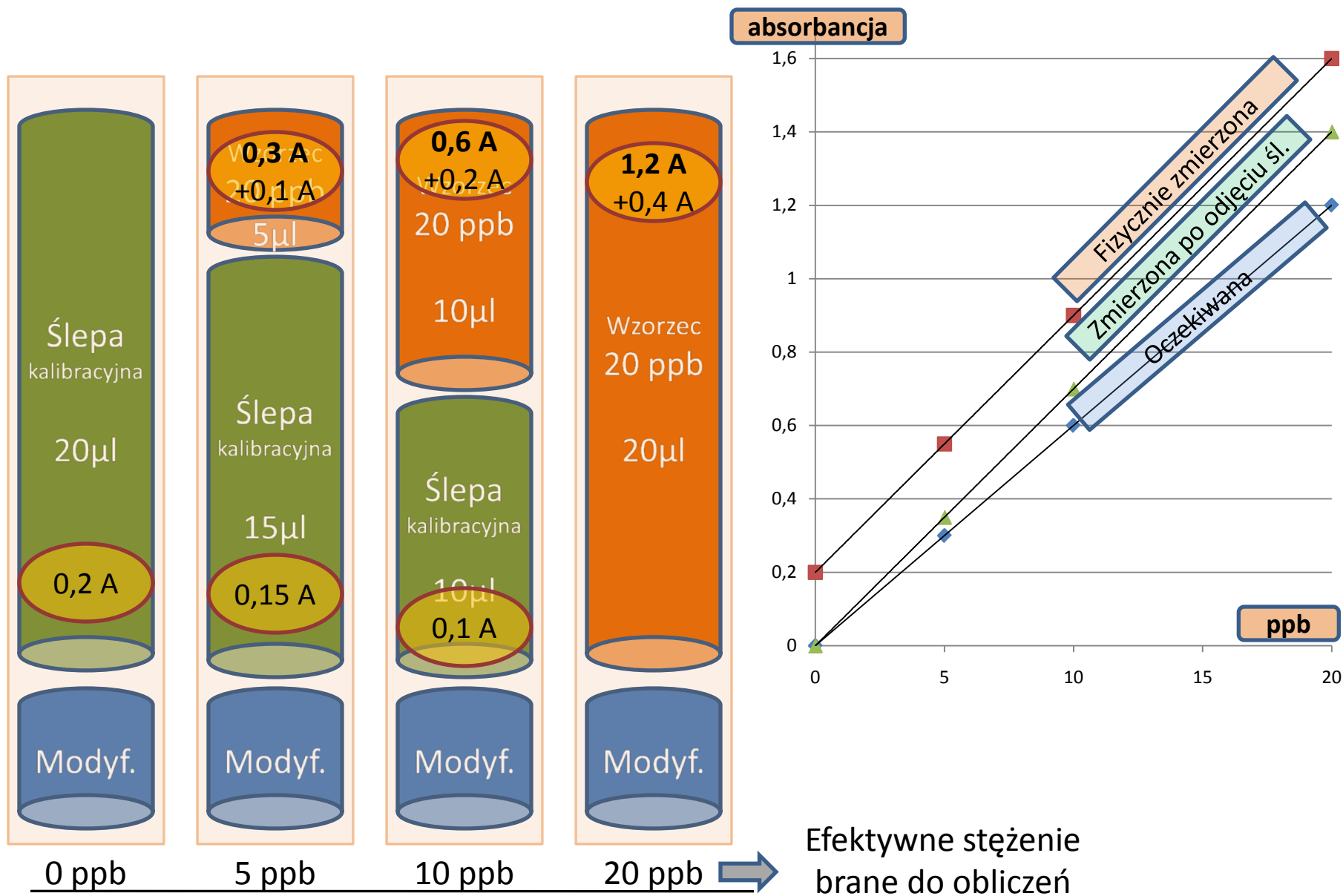
Modyfikator 5 μ l

Całkowita dozowana objętość 25 μ l





➔ Efektywne stężenie brane do obliczeń

Udziały (absorbancji) w wynikach pomiarów dla wzorców



Przygotowanie wzorca do krzywej kalibracyjnej

1000 ppm -> 20 ppb

1 ml do 100 ml  1 ml do 100 ml  20 ml do 100 ml

1. Przelanie wzorca z opakowania oryginalnego do **zlewki [Z1]**
2. Pobranie **pipetą [P1]** wzorca ze zlewki [Z1] i przeniesienie do **kolby miarowej [K1]**
3. Przelanie/pobranie (**pipetą [P2]?**) kwasu z opakowania oryginalnego do **zlewki [Z2]**
4. Pobranie **pipetą [P3]** kwasu ze zlewki i przeniesienie do kolby miarowej [K1]
5. Uzupelnienie wodą do kreski
6. Wymieszanie (mamy już wzorzec 10 000 ppb)
7. Przelanie wzorca rozcieńczonego do **zlewki [Z3]**
8. Pobranie **pipetą [P4]** wzorca ze zlewki [Z3] i przeniesienie do (drugiej) **kolby miarowej [K2]**
9. Pobranie **pipetą [P3] kwasu** ze zlewki i przeniesienie do kolby miarowej [K2]
10. Uzupelnienie **wodą** do kreski
11. Wymieszanie (mamy już wzorzec 100 ppb)
12. Przelanie wzorca 2krotnie rozcieńczonego do **zlewki [Z4]**
13. Pobranie **pipetą [P5]** wzorca ze zlewki [Z4] i przeniesienie do (trzeciej) **kolby miarowej [K3]**
14. Pobranie **pipetą [P3]** kwasu ze zlewki i przeniesienie do kolby miarowej [K3]
15. Uzupelnienie **wodą** do kreski
16. Wymieszanie (mamy już wzorzec 20 ppb)
17. Przelanie wzorca 20 ppb do **naczynka [N]** autosamplera

A kto z Państwa wykonuje analogiczną pełną procedurę **dla ślepej kalibracyjnej ??.....**

Źródła kontaminacji

- ✓ Woda
- ✓ Kwas(y) do mineralizacji
- ✓ Kwas do zakwaszania (roztworów wzorców i próbek)
- ✓ Dodatki utleniające (np. H₂O₂ podczas mineralizacji)
- ✓ Dodatki stabilizujące (np. kwas winowy)
- ✓ Naczynia (bomby, zlewki, kolby miarowe, korki, pokrywki)
- ✓ Pipety (+ końcówki pipet)
- ✓ Dodatki chemiczne:
 - Modyfikatory matrycy
 - Bufory jonizujące
- ✓ Pamięć elementów w torze pomiarowym urządzeń:
 - Wężyki
 - Nebulizery
 - Komory mgłowe
 - Palniki
- ✓ W technice wodorkowej i zimnych par:
 - Bazowa czystość reduktora (borowodorek)
 - Pętla reakcyjna
 - Separator
 - Nośnik kumulujący – złoto w koncentratorze

Efekty pamięciowe w kuwecie

- ✓ Efekt oznaczeń próbek zawierających stężone matryce:
 - Nie oznaczmy już w innych próbach składnika (składników) głównych próbek analizowanych wcześniej.
- ✓ Efekt stosowania modyfikatorów matrycy:
 - Po zastosowaniu jako modyfikatora Mg nie oznaczmy już Mg
 - Po zastosowaniu jako modyfikatora Ca nie oznaczmy już Ca
 - Po zastosowaniu jako modyfikatora Ni nie oznaczmy już Ni
 - Po zastosowaniu jako modyfikatora Cu nie oznaczmy już Cu
 - itd.....
 - Stosowanie fosforanów amonowych, hydroksyloaminy, kwasu askorbinowego i Pd (o ile nie przewidujemy oznaczania Pd w przyszłości) jest w miarę bezpieczne w sensie ewentualnej kumulacji innych pierwiastków.
- ✓ Efekt pomyłki/błędu analityka:
 - Po nastrzyku pomyłkowo wzorca 100 ppm zamiast 100 ppb

Efekty pamięciowe w płomieniu

Jeżeli oznaczaliśmy próbki wymagające stosowania buforów jonizujących, to nie oznaczmy składników tych buforów.

Przykład:

Oznaczaliśmy ślady litu stosując potas jako bufor = przez dłuższy czas możemy mieć spore problemy z oznaczeniem potasu.

Kontaminacje środowiskowe ze wzgl. na czułość

- ✓ Niewykonalne ze względu na poziom ślepej próby jest:
 - Oznaczanie Mg w kuwecie
 - Oznaczanie Na i K w kuwecie
- ✓ Bardzo trudne ze względu na poziom ślepej próby jest:
 - Oznaczanie Zn w kuwecie

Typowy dialog z użytkownikiem

GBC Polska: Czy macie Państwo problemy z poziomem ślepej próby?

Użytkownik:

40% - nie! (ale!) używamy/stosujemy kwasy spektralne!

40% - nie

20% - czasami na kuwecie..?

GBC Polska: A czy posiadacie Państwo profesjonalny system oczyszczania wody/jaki?

Użytkownik:

25% - tak! mamy Milip...

50% - nie

25% - odpowiedzi wymijające

GBC Polska: A czy posiadacie Państwo profesjonalny system mycia szkła/naczyń?

Użytkownik:

5% - tak

80% - nie, ale szkło mamy czyste!

15% - odpowiedzi wymijające (ale szkło JEST bez wątplenia czyste)

Sugestie

1. Monitorować RZECZYWISTY poziom ślepej próby wzorców i próbek.
2. Stosować odczynniki/kwasy, które nie zawierają mierzalnych ilości oznaczanych pierwiastków;
nie zawsze muszą to być drogie kwasy o czystości spektralnej!
albo wybrać dobrego dostawcę/serię/typ kwasu, albo zakupić destylarkę do kwasów.
3. Zakupić profesjonalny system oczyszczania wody (optymalnie Type I Ultra-Pure ze zintegrowanym oczyszczaniem wstępnym RO).

Zasady

- Procedura przygotowania ślepych prób musi, ze szczegółami, odzwierciedlać procedurę przygotowania próbek.
- Jeżeli w kuwecie (bądź – w mniejszym stopniu - w ICP) ślepa próba (szczególnie ślepa wzorców) daje widoczny sygnał analityczny – lepiej zacząć „walczyć” z poziomem ślepej niż wierzyć w skuteczność automatyki odejmowania absorbancji (sygnału).
- Jeżeli w płomieniu ślepa próba próbek jest porównywalna (rzęd wielkości) z próbką (i nie wynika to z jakiejś szczególnej specyfiki prób/pomiarów), to należy przyjąć, że Państwa laboratorium ma problem – poważny problem.
- Zanieczyszczenie/kontaminacja prób może się pojawiać na etapie wcześniejszym (przed/w trakcie dostarczania/przygotowywania/poboru prób) i często podważa zasadność zarówno całej procedury przygotowawczo-pomiarowej w obrębie Państwa laboratorium jaki i poniesionych kosztów.

Problem z czystością kwasu?

GBC Polska oferuje doskonałe destylarki laboratoryjne umożliwiające szybkie i bardzo tanie uzyskanie kwasów o czystości nawet do technik ICP-MS.

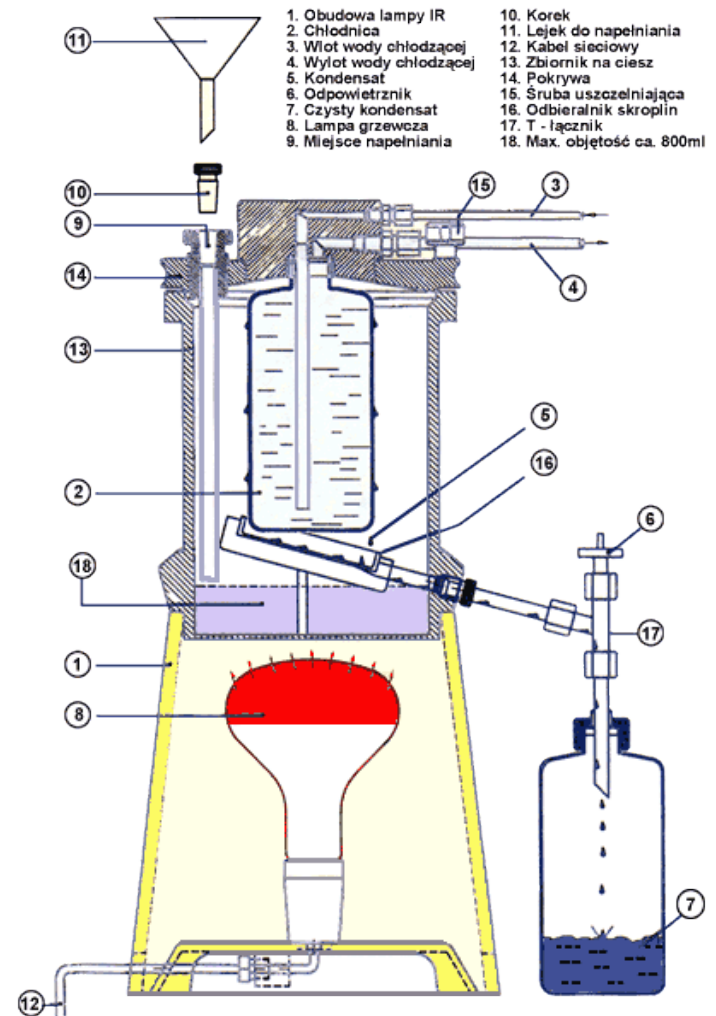


Destylarka **MSB-939-IR**

Do:

- H₂O
- HCl
- HNO₃
- HF (!)

Wydajność ponad 1 litr/dobę
Większość metali na poziomie
< 0.05 ppb !



Problem z czystą wodą?

GBC Polska oferuje doskonałe systemy oczyszczania wody renomowanej amerykańskiej firmy AQUA SOLUTIONS®.



Rezystancja 18.2 MΩ-cm

Czystość Ultra-Pure (Type I)

TOC < 10 ppb

Wydajności na poziomie 2-3 l/min

Zasilanie – woda wodociągowa (z opcjonalnym systemem RO – odwróconej osmozy)

Problem z myciem naczyń?

Zmywarka ADA-1



- Ługuje jony metali z powierzchni naczyń/kolb/pipet
- Myje i spłukuje gorącym rozpuszczalnikiem (typowo HNO_3)
- Całkowity brak kontaminacji
- Łatwy dostęp
- Nie wymaga chłodzenia
- Prosta obsługa

Dziękuję za uwagę