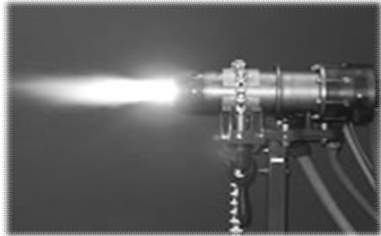


ANALITYKA W KONTROLI JAKOŚCI

WYKŁAD 2

ANALIZA ŚLADÓW



W.W.KUBIAK – ANALITYKA W KONTROLI JAKOŚCI



100% - 1%	składnik główny
1% - 0.01%	składnik uboczny
poniżej 0.01%	składnik śladowy

Oznaczenie na poziomie 1 ppm (0.0001%) odpowiada w przybliżeniu znalezieniu konkretnego człowieka w Krakowie, na poziomie 0.1 ppb znalezieniu konkretnego człowieka na Ziemi.



W.W.KUBIAK – ANALITYKA W KONTROLI JAKOŚCI



Niektóre zastosowania analizy śladów:

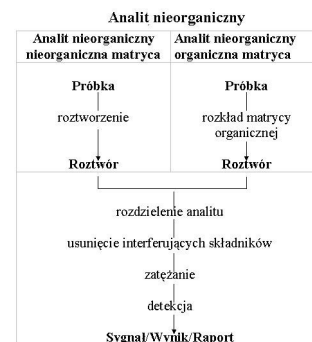
- oznaczenia śladów substancji toksycznych w farmaceutykach, produktach żywnościowych, materiałach stykających się z żywnością itp..
- oznaczenia polutantów w środowisku;
- materiały i substraty dla przemysłu elektronicznego;
- odczynniki o szczególnej czystości.



W.W.KUBIAK – ANALITYKA W KONTROLI JAKOŚCI



PRZEBIEG ANALIZY ŚLADÓW



W.W.KUBIAK – ANALITYKA W KONTROLI JAKOŚCI



Analit organiczny



W.W.KUBIAK – ANALITYKA W KONTROLI JAKOŚCI



ŹRÓDŁA BŁĘDÓW W ŚLADOWEJ ANALIZIE PRÓBKĄ CIAŁA STAŁEGO

Operacja analityczna	Źródła błędów
Pobieranie próbek	Niejednorodność
Przechowywanie próbek	Kontaminacja
Przygotowanie próbek	Zmiana składu próbki
rozdrabnianie	Kontaminacja i straty
ucieranie	
czyszczenie powierzchni	Kontaminacja
Ważenie	Niejednorodność,
Rozpuszczanie lub	kontaminacja
roztwarzanie	Kontaminacja (powietrze,
Rozdzielanie śladów	pył, odczynniki, naczynia)
Wzbogacanie śladów	Straty przez adsorpcję lub
	lotność, kontaminacja



W.W.KUBIAK – ANALITYKA W KONTROLI JAKOŚCI



Kontaminacja (zanieczyszczenie) - polega na niekontrolowanej zmianie stężenia oznacznego pierwiastka w próbce w trakcie etapów procesu analitycznego.

Źródła kontaminacji

- środowisko;
- urządzenia do pobierania próbek i pojemniki;
- procedury pobierania próbek;
- rozplanowanie i urządzenie laboratorium;
- sprzęt laboratoryjny;
- odczynniki i rozpuszczalniki;
- mikroorganizmy;
- personel.



W.W.KUBIAK - ANALITYKA W KONTROLI JAKOŚCI



GRANICA WYKRYWALNOŚCI I OZNACZALNOŚCI

Granica wykrywalności - najmniejsze stężenie analitu umożliwiające stwierdzenie jego obecności w danym postępowaniu analitycznym (metodzie analitycznej).

Granica oznaczalności - najmniejsze stężenie analitu umożliwiające ilościowe oznaczenie w danym postępowaniu analitycznym (metodzie analitycznej).



W.W.KUBIAK - ANALITYKA W KONTROLI JAKOŚCI



W.W.KUBIAK - ANALITYKA W KONTROLI JAKOŚCI



Metody wyznaczania granicy wykrywalności/oznaczalności

1. Na podstawie odchylenia standardowego ślepej próby:

$$LOD = 3s_B$$

$$LOQ = 10s_B$$

gdzie: s_B - odchylenie standardowe ślepej próby



W.W.KUBIAK - ANALITYKA W KONTROLI JAKOŚCI



2. Na podstawie zależności kalibracyjnej (metoda propagacji błędów)

$$c_{gr} = \frac{k \sqrt{s_B^2 + s_a^2 + \left(\frac{a}{b}\right)^2 s_b^2}}{b}$$

gdzie: k - stała wynosząca dla granicy oznaczalności 10, dla granicy wykrywalności 3 (lub współczynnik studenta dla odpowiedniej ilości pomiarów wykorzystanych do konstrukcji funkcji kalibracyjnej); s_B - odchylenie standardowe ślepej próby; s_a - odchylenie standardowe wyrazu wolnego; s_b - odchylenie standardowe nachylenia; a - wyraz wolny; b - nachylenie



W.W.KUBIAK - ANALITYKA W KONTROLI JAKOŚCI



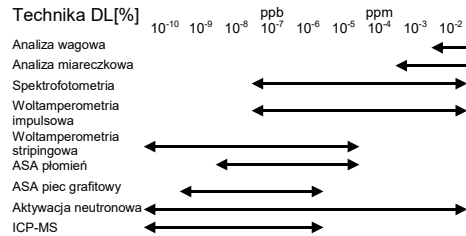
Granice oznaczalności i wykrywalności są związane z funkcją pomiarową (kalibracyjną) i zależą dla danego postępowania analitycznego nie tylko od rodzaju analitu i matrycy ale także od warunków w jakich wyznaczana była funkcja pomiarowa (poziomu szumów, przedziału stężeń i ilości roztworów wzorcowych użytych do kalibracji). W tym rozumieniu granice oznaczalności i wykrywalności stanowią dolną granicę stosowalności kalibracji, dla której zostały wyznaczone. Charakteryzując metody analityczne zwykle podawane są przeciętne (lub najniższe osiągalne) granice.



W.W.KUBIAK - ANALITYKA W KONTROLI JAKOŚCI



ZAKRES STOSOWALNOŚCI WYBRANYCH METOD ANALITYCZNYCH



W.W.KUBIAK – ANALITYKA W KONTROLI JAKOŚCI



Podstawowe metody analizy śladowej:

- Woltamperometria strippingowa (ASV, AdSV, CSV)
- Atomowa spektrometria absorpcyjna (FAAS, ETAAS)
- Spektrometria masowa z jonizacją w palniku plazmowym (ICP-MS)
- Aktywacja neutronowa

Inne metody umożliwiające oznaczenia śladowe:

- Spektroskopia emisyjna (ICP-OES)
- Spektrofotometria
- Potencjometria
- inne



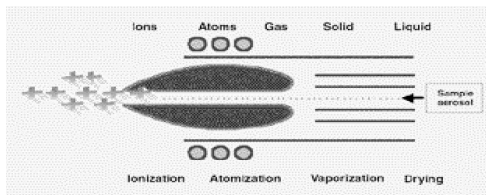
W.W.KUBIAK – ANALITYKA W KONTROLI JAKOŚCI



ICP-MS

Metoda opiera się na dwóch procesach fizykochemicznych stanowiących kolejne stadia analizy. Są to:

- wytworzenie dodatnich jonów oznaczanych pierwiastków w palniku plazmowym,
- rozdzielenie jonów na podstawie stosunku masy do ładunku w spektrometrze masowym.



W.W.KUBIAK – ANALITYKA W KONTROLI JAKOŚCI



Przebieg oznaczenia w metodzie ICP-MS:

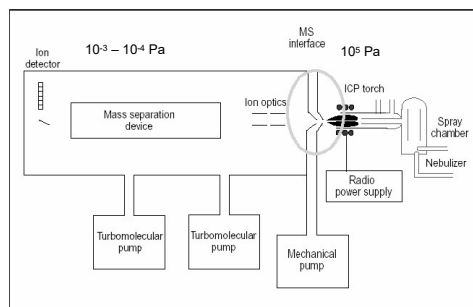
- Ciekła próbka (tylko składniki mineralne o stężeniu matrycy poniżej $0,1 \text{ g/dm}^3$) wprowadzana jest do rozpylacza a następnie w postaci aerozolu do palnika plazmowego.
- W palniku plazmowym następuje dysocjacja termiczna cząsteczek i jonizacja atomów (powstają jony dodatnie).
- Zjonizowane atomy wprowadzane są do spektrometru masowego, gdzie następuje ich rozdzielanie na podstawie stosunku m/q .
- W detektorze otrzymywany jest sygnał w postaci liczby zliczeń jonów o określonym stosunku m/q .



W.W.KUBIAK – ANALITYKA W KONTROLI JAKOŚCI



Budowa spektrometru ICP-MS

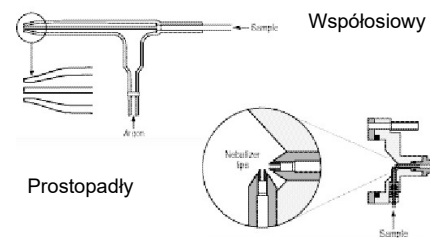


W.W.KUBIAK – ANALITYKA W KONTROLI JAKOŚCI



Rozpylacze

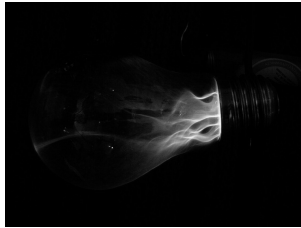
Wytwarzają aerozol cieczy (próbka) – gaz (argon)



W.W.KUBIAK – ANALITYKA W KONTROLI JAKOŚCI



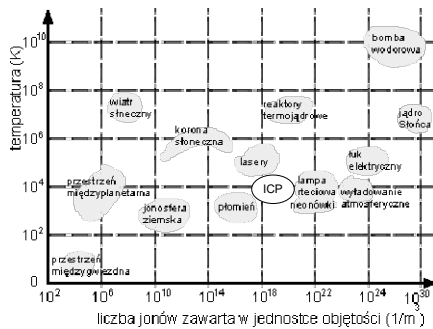
PLAZMA



to zjonizowany gaz o odpowiednio dużej koncentracji cząstek naładowanych

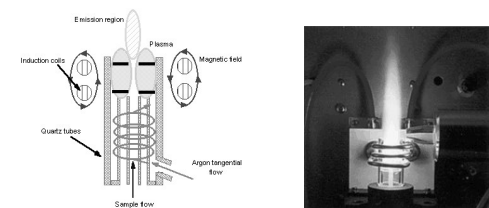
Plazma to zjonizowany gaz o odpowiednio dużej koncentracji cząstek naładowanych w postaci jonów i elektronów. Plazma silnie oddziałuje z zewnętrznym polem elektrycznym i magnetycznym. Jest również dobrym przewodnikiem prądu elektrycznego. Opór elektryczny plazmy maleje wraz ze wzrostem temperatury i w wysokich temperaturach plazma jest lepszym przewodnikiem niż metale.

Plazma wysyła silne promieniowanie w zakresie promieniowania podczerwonego, widzialnego, nadfioletowego i rentgenowskiego. Przy niskich temperaturach emituje przede wszystkim widmo dyskretne związane z przejściami elektronów między określonymi poziomami energetycznymi atomów lub jonów. Ze wzrostem temperatury (a więc i jonizacji) wzrasta udział promieniowania o widmie ciągłym, pochodzących z procesu zubożniania (rekombinacji) jonów i elektronów oraz procesu hamowania swobodnych elektronów w polu elektrycznym jonów. Emisja promieniowania jest przyczyną stygnięcia plazmy. Aby taki stan utrzymać przez dłuższy czas należy zapewnić stały dopływ energii.



Plazma występująca w przyrodzie i technice

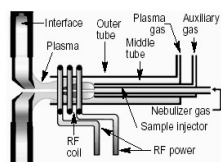
PALNIK PLAZMOWY



Częstotliwość 27.12 lub 40 MHz, $\sim 5 \times 10^{20}$ jon/m³, 4000 – 10000 K

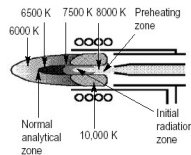
Palnik plazmowy

Wytwarza dodatnie jony z atomów wchodzących w skład próbki

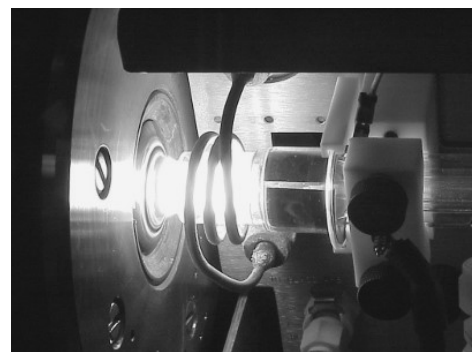


Rozkład temperatur

Budowa



Palnik plazmowy



Zakres mas - w praktyce dotyczy górnej granicy - określa możliwe do zmierzenia wartości m/z . Wartość m/z wyrażana jest najczęściej w jednostkach Thompsona (Th) jako liczba określająca stosunek masy jonu wyrażonej w daltonach do ładunku wyrażonego w wielokrotności ładunku elementarnego. I tak $m/z = 56$ Th może odpowiadać jonom (^{56}Fe)⁺, ($^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$)⁺ czy (^{112}Cd)²⁺.

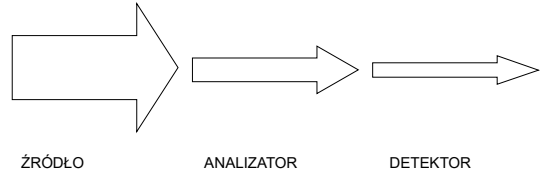
PERIODIC TABLE OF ELEMENTS



W.W.KUBIAK – ANALITYKA W KONTROLI JAKOŚCI



Przepuszczalność (transmisja) analizatora to stosunek liczby jonów docierających do detektora do liczby jonów wytworzonych w źródle.

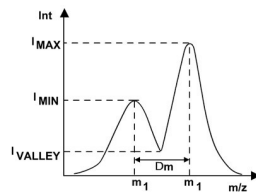


W.W.KUBIAK – ANALITYKA W KONTROLI JAKOŚCI



Zdolność rozdzielcza określa możliwość rozróżnienia sygnałów pochodzących od dwóch jonów o sąsiadujących wartościach m/z . Przyjmuje się, że dwa piki są rozdzielone wówczas gdy intensywność doliny między nimi wynosi 10% intensywności słabszego pik. Jeżeli dm jest najmniejszą różnicą mas między dwoma rozdzielonymi pikami o masach m i $m + dm$ to rozdzielczość R definiowana jest jako:

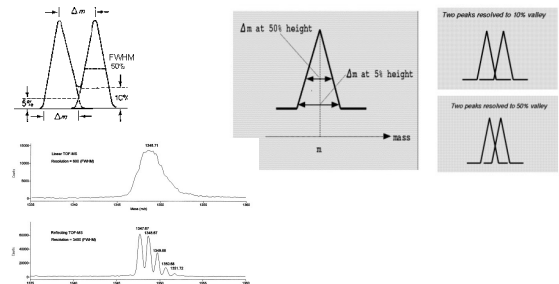
$$R = \frac{m}{dm}$$



W.W.KUBIAK – ANALITYKA W KONTROLI JAKOŚCI



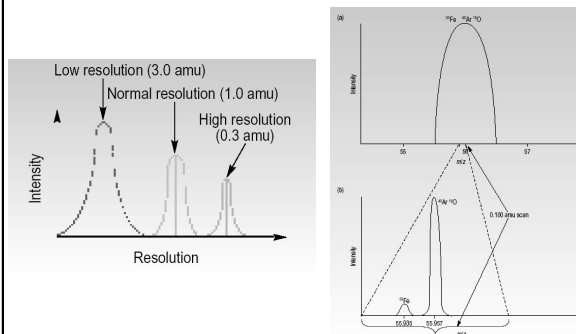
Inna definicja rozdzielczości przyjmuje za podstawę szerokość pik w połowie jego wysokości (FWHM - Full Width at Half Maximum). Dla pików w kształcie krzywej Gaussa $R_{FWHM} = 1.8 R_{10\%}$



W.W.KUBIAK – ANALITYKA W KONTROLI JAKOŚCI



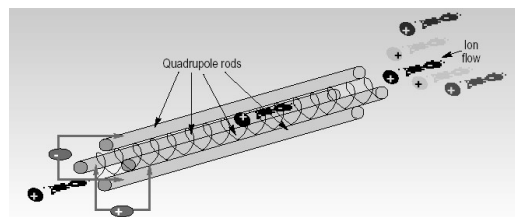
Porównanie efektu wysokiej i niskiej rozdzielczości



W.W.KUBIAK – ANALITYKA W KONTROLI JAKOŚCI



Analizator kwadrupolowy (filtr kwadrupolowy)



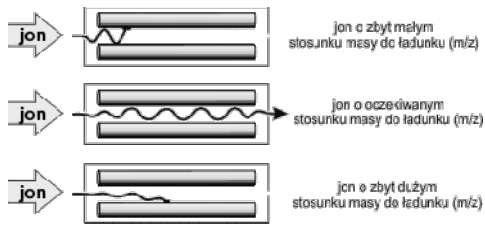
Do jednej pary prętów przyłożone jest stałe napięcie, do drugiej pary napięcie zmienne o częstotliwości 2 - 3 MHz. Tak wytworzone pole pozwala na bezkolizyjny przelot przez kwadrupol tylko jonom o określonym stosunku m/z .



W.W.KUBIAK – ANALITYKA W KONTROLI JAKOŚCI



Analizator kwadrupolowy



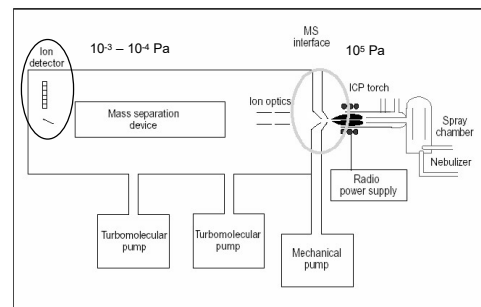
[http://www.naukowcy.pl/en/encyklopedia/kwadrupol_\(analizator_masy\)](http://www.naukowcy.pl/en/encyklopedia/kwadrupol_(analizator_masy))



W.W.KUBIAK – ANALITYKA W KONTROLI JAKOŚCI



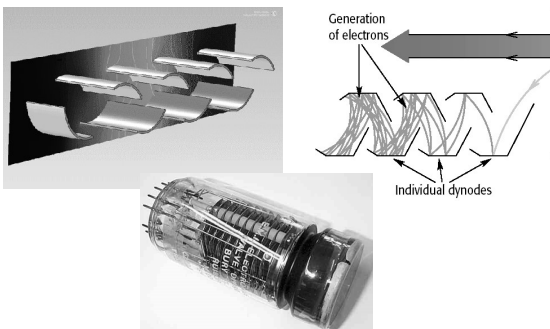
Budowa spektrometru ICP-MS



W.W.KUBIAK – ANALITYKA W KONTROLI JAKOŚCI



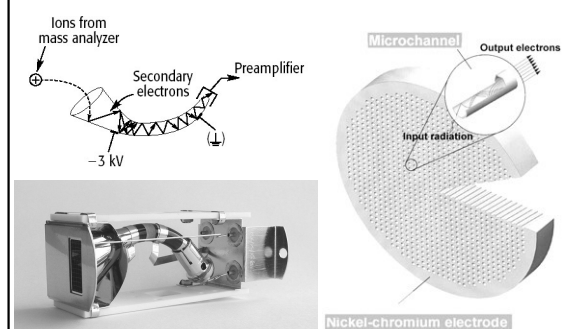
Detektory (fotopowielacz wielodynodowy)



W.W.KUBIAK – ANALITYKA W KONTROLI JAKOŚCI



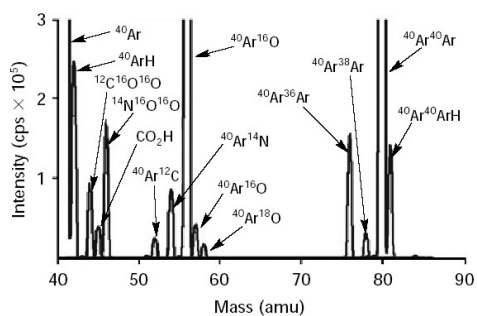
Detektory (fotopowielacz kanałowy)



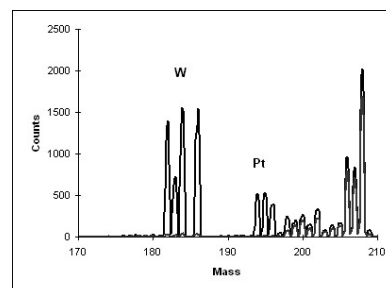
W.W.KUBIAK – ANALITYKA W KONTROLI JAKOŚCI



Widmo icp-ms ultraczystej wody



W.W.KUBIAK – ANALITYKA W KONTROLI JAKOŚCI



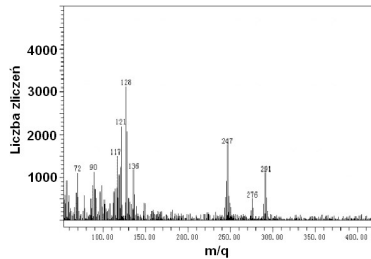
ICP-MS spektrum próbki z ostrza miecza Trizona



W.W.KUBIAK – ANALITYKA W KONTROLI JAKOŚCI



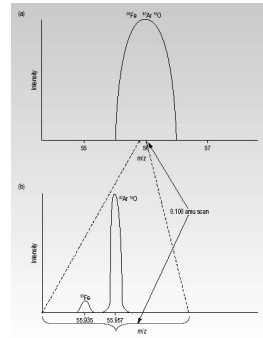
Podstawą analizy ilościowej jest natężenie (liczba zliczeń) dla odpowiadającej izotopom danego pierwiastka stosunkom m/z. Należy uwzględnić fakt występowania większości pierwiastków w postaci mieszaniny naturalnych izotopów.



W.W.KUBIAK – ANALITYKA W KONTROLI JAKOŚCI



Stosowanie w tańszych instrumentach ICP-MS filtru kwadrupolowego o rozdzielczości 1 amu powoduje ograniczenie metody w postaci interferencji spektralnych (tzw. interferencji izobarycznych). Przykładowo pik dla podstawowego izotopu żelaza $^{56}\text{Fe}^+$ pokrywa się z dużej intensywności pikiem pochodzącym od $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$. Inne przykłady to $^{80}\text{Se}^+$ i $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$; $^{40}\text{Ca}^+$ i $^{40}\text{Ar}^+$; $^{55}\text{Mn}^+$ i $^{40}\text{Ar}^{15}\text{N}^+$ i wiele innych. Powoduje to poważne trudności, szczególnie dla pierwiastków o masach poniżej 80 amu.



W.W.KUBIAK – ANALITYKA W KONTROLI JAKOŚCI



Rozwiązaniem problemu interferencji izobarycznych być zastosowanie:

- analizatora masy o wystarczająco dużej rozdzielczości np. z podwójnym ogniskowaniem
- jonizacja w warunkach zimnej plazmy
- zastosowanie celi kolizyjno-reakcyjnej eliminującej połączenia atomowe powodujące interferencje.



W.W.KUBIAK – ANALITYKA W KONTROLI JAKOŚCI



Granice oznaczalności uzyskiwane w ICP-MS z filtrem kwadrupolowym wynoszą **0,1 - 10 ngL⁻¹ (ppb)**. Jednakże w przypadku analizy próbek stałych, ze względu na ograniczenie stężenia soli do 0,1 gL⁻¹ w roztworze doprowadzanym do rozpylacza, praktyczna granica oznaczalności jest z zakresie **10 -100 ppb**.

Precyzja oznaczenia ICP-MS przedstawiona jako względne odchylenie standardowe wynosi **1 - 3%**.



W.W.KUBIAK – ANALITYKA W KONTROLI JAKOŚCI



Zaletami ICP-MS oprócz niskiej granicy oznaczalności i dobrej precyzji jest dokładność, znaczna liczba możliwych do oznaczania pierwiastków i stosunkowo krótki czas analizy. Mimo tak dobrych parametrów rozwój ICP-MS jest ograniczony przez kosztowną aparaturę i wymagania stawiane obsłudze.

Podstawowe obszary zastosowań to przemysł półprzewodnikowy, produkcja ultraczystych odczynników i materiałów referencyjnych, przemysł farmaceutyczny i ochrona środowiska.



W.W.KUBIAK – ANALITYKA W KONTROLI JAKOŚCI

