Czynniki przeszkadzające w analizach klasycznych i instrumentalnych

DOCTUS Szkolenia i Doradztwo

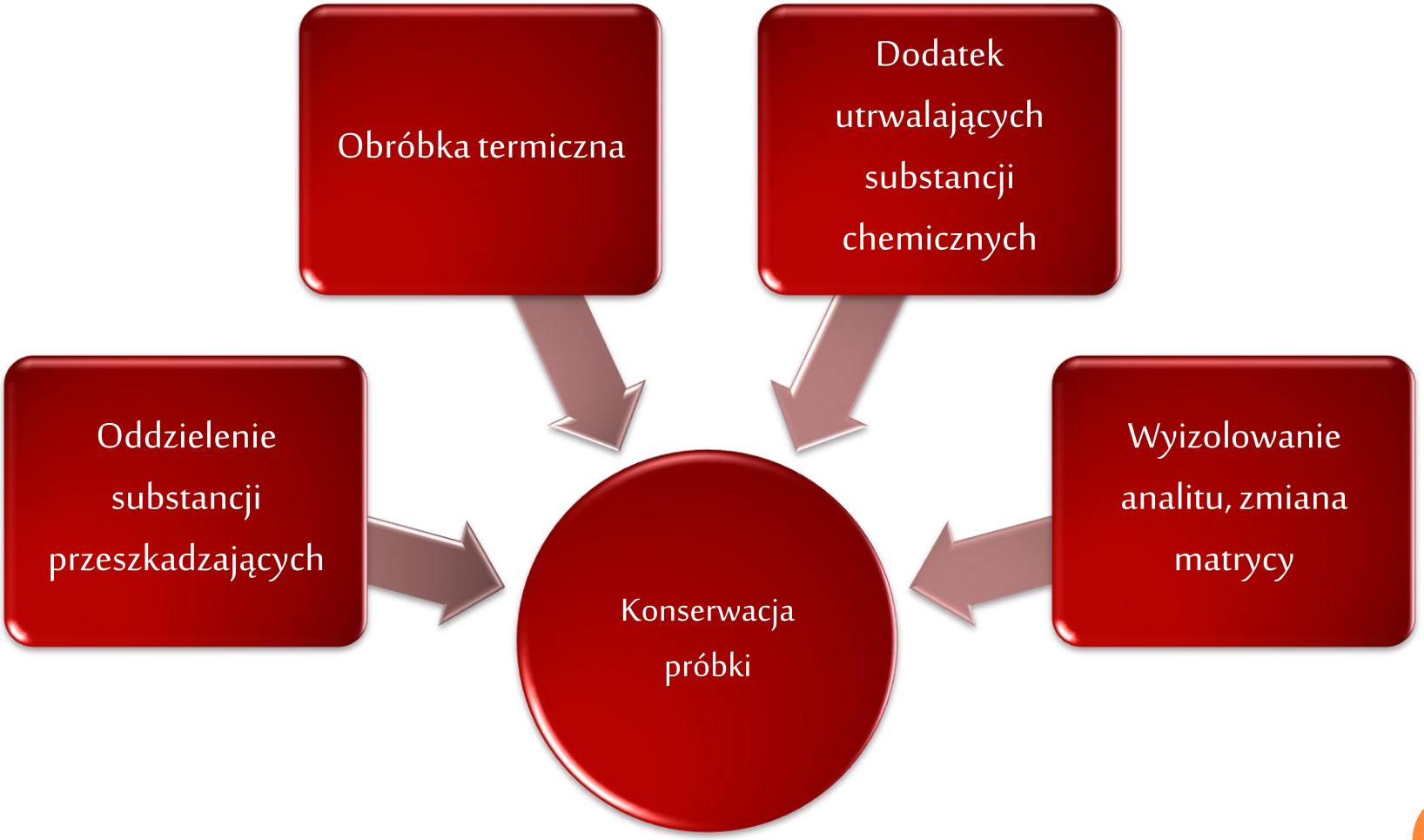
dr inż. Agnieszka Wiśniewska

Wpływ matrycy na oznaczanie danych parametrów

Czynniki przeszkadzające obecne w matrycy próbki

- pH próbki;
- barwa;
- mętność;
- nieodpowiednia temperatura;
- obecność w próbce substancji tworzących obok analitu barwne kompleksy ze wskaźnikiem;
- obecność w próbce substancji mogących współstrącać się z oznaczaną substancją;
- obecność w próbce substancji mogących utleniać się / redukować się obok oznaczanej substancji;
- obecność w próbce jonów mogących migrować przez membrany elektrod jonoselektywnych obok oznaczanej substancji;
- obecność w próbce substancji mogących ulegać procesom wzbudzenia, jonizacji obok atomizacji oznaczanej substancji;
- obecność w próbce substancji mających bardzo podobne czasy retencji przy rozdziale chromatograficznym.

PRZYGOTOWANIE PRÓBKI DO BADAŃ – ELIMINOWANIE WPŁYWU MATRYCY



Eliminowanie czynników przeszkadzających

W celu oddzielenia badanego analitu od czynników przeszkadzających możemy wykorzystać następujące procesy:

- ✓ pozbycie się lub zdezaktywowanie substancji przeszkadzających poprzez np.:
  - maskowanie (tworzenie związków kompleksowych);
  - wytrącenie;
  - sączenie;
  - wirowanie;

- ✓ wyizolowanie badanego analitu z próbki poprzez np.:
  - destylację;
  - adsorpcję i desorpcję;
  - ekstrakcję

- ✓ obróbkę termiczną próbki:
  - mineralizacja;
  - roztwarzanie;
  - stapianie.

PRZYGOTOWANIE PRÓBKI DO BADAŃ – ELIMINOWANIE WPŁYWU MATRYCY

Przygotowanie próbki do przeprowadzenia wybranej metody analitycznej może wymagać różnych czynności:

- ✓ przeprowadzenia próbki do roztworu, zależnie od rodzaju analitu i wymagań metody może być prowadzone jako:
  - *rozpuszczanie* (w rozpuszczalniku, który nie zakłóci przebiegu analizy i nie zanieczyści analitu);
  - *roztwarzanie*, gdy analit nie jest rozpuszczalny w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych w wystarczającym stopniu;
  - *stapianie próbek*, gdy substancja nieorganiczna nie ulega działaniu kwasów lub alkaliów;
  - *mineralizacja*, w celu oznaczenia składników nieorganicznych w próbkach organicznych, powoduje usunięcie części organicznej;
- ✓ wydzielanie, rozdzielanie i zatężanie analitu, obejmuje wiele różnych, nierzadko złożonych czynności, takich jak: ***strącanie, wirowanie, ekstrakcja, krystalizacja, destylacja, absorpcja, adsorpcja, filtracja, chromatografia, wymiana jonowa*** i inne;
- ✓ maskowanie substancji zakłócających pomiar (np. reakcje kompleksowania);
- ✓ derywatyzacja badanego analitu.

Eliminowanie czynników przeszkadzających

Aby móc eliminować czynniki przeszkadzające, a tym samym wpływ matrycy należy mieć dostęp do wartości następujących wielkości z literatury fachowej:

- ✓ iloczyny rozpuszczalności,
- ✓ rozpuszczalność substancji w danych rozpuszczalnikach;
- ✓ stałe kompleksowania;
- ✓ stałe kwasowe i zasadowe;
- ✓ potencjały redox;
- ✓ temperatury wrzenia;
- ✓ energie atomizacji, wzbudzenia i jonizacji.

Eliminowanie czynników przeszkadzających

Tablica rozpuszczalności.jpg

Selektywność metod badawczych

SELEKTYWNOŚĆ METOD BADAWCZYCH

Selektywność to możliwość dokładnego i precyzyjnego oznaczenia badanej substancji w obecności innych składników w próbce rzeczywistej w danych warunkach pomiarowych.

Według słownika **PKN-ISO/IEC Guide 99:2010 (VIM):**

Selektywność układu pomiarowego (selektywność) – właściwość układu pomiarowego stosowanego wraz z pewną określoną procedurą pomiarową, co umożliwia otrzymanie zmierzonych wartości wielkości jednego lub więcej menzurandów w taki sposób, że wartości każdego z tych menzurandów są niezależne od innych menzurandów lub innych wielkości występujących w zjawisku, ciele lub substancji poddawanych badaniu.

SELEKTYWNOŚĆ METOD BADAWCZYCH

Selektywność pomiaru zależy głównie od składu badanej próbki rzeczywistej.

Uzyskanie selektywnych wyników jest tym trudniejsze, im:

- ✓ próbka ma bardziej skomplikowany skład matrycy;
- ✓ próbka jest bardziej nieznana pod względem składu i pochodzenia;
- ✓ substancje składające się na matrycę mniej różnią się od substancji oznaczanej (analitu);
- ✓ liczba substancji oznaczanych (analitów) jest większa oraz podobieństwo między mini jest większe;
- ✓ stężenie oznaczanej substancji (analitu) jest mniejsze.

SELEKTYWNOŚĆ METOD BADAWCZYCH

Selektywność danej procedury analitycznej można zwiększyć dzięki:

- ***wyizolowaniu substancji oznaczanej*** (analitu) z matrycy np. poprzez ekstrakcję, destylację;
- ***wyeliminowaniu wpływu czynników przeszkadzających*** znajdujących się w matrycy próbki rzeczywistej poprzez usunięcie ich np. w wyniku reakcji wytrącania lub poprzez zamaskowanie – np. w wyniku reakcji kompleksowania;
- ***zastosowaniu selektywnych metod oznaczania***, np. metody spektrofotometryczne z reakcjami wybarwiania charakterystycznymi dla danego analitu, elektrody jonoselektywne.

Określenie wpływu matrycy na wynik badanego analitu

Wpływ matrycy na wynik analizy badanego parametru najprościej określić można poprzez **kontrolę jakości** wykonywaną w rutynowych analizach, a w szczególności badając:

1) **odzysk** dodanej substancji do próbki rzeczywistej

$$R = \frac{(x_1 - x_2)}{x_3} \cdot 100\%$$

gdzie:

R – odzysk dodatku wzorca,

x_1- średnia wartość próbki z dodatkiem określonej ilości wzorca,

x_2- średnia wartość próbki nie wzmocnionej,

x_3- dodana ilość wzorca.

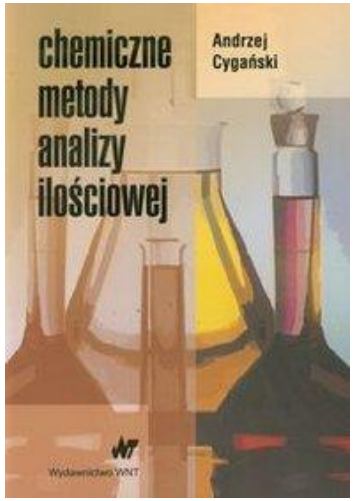
Badając odzysk, możemy wyznaczyć obciążenie metody (**Bias**).

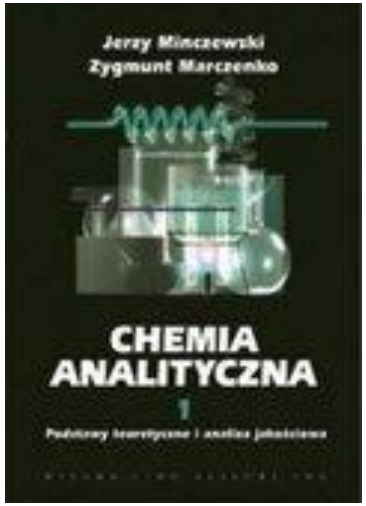
2) **rozcieńczone próbki rzeczywiste** obok próbek nierozcieńczonych - jeżeli wyniki badanego parametru uzyskane z próbki nierozcieńczonej i rozcieńczonej nie różnią się statystycznie, można uznać, że matryca nie ma wpływu na oznaczanie badanej substancji.

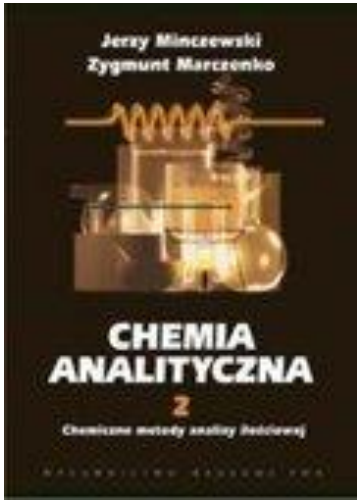
Określenie wpływu matrycy na wynik badanego analitu

BIAS – błąd systematyczny, tj. różnica pomiędzy wartością średnią zmierzoną na podstawie dużej serii wyników badania a akceptowaną wartością odniesienia (wartością certyfikowaną lub moninalną).

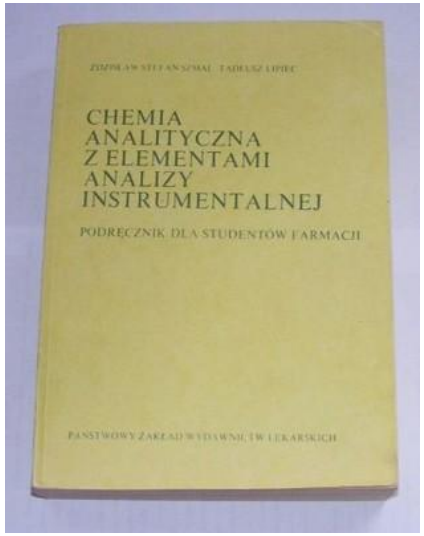
L.p.	Odzysk [%]	BIAS [%]
1	102,9	2,9
2	100,0	0,0
3	100,3	0,3
4	98,0	2,0
5	99,0	1,0
6	95,4	4,6
7	91,2	8,8

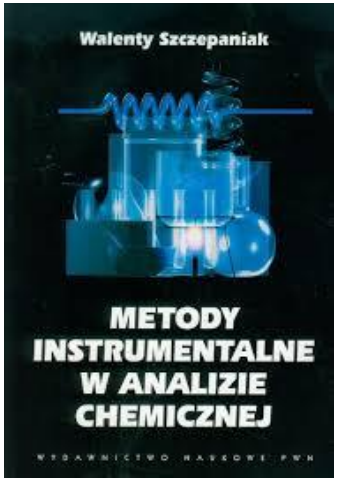

chemiczne metody analizy ilościowej
Andrzej Cygański
Wydawnictwo WNT

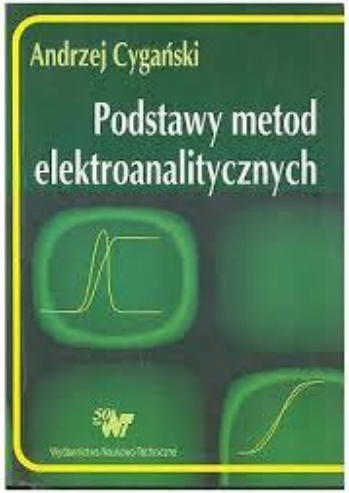

Jerzy Minczewski
Zygmunt Marczenko
CHEMIA ANALITYCZNA
1
Podstawy teoretyczne i analiza jakościowa

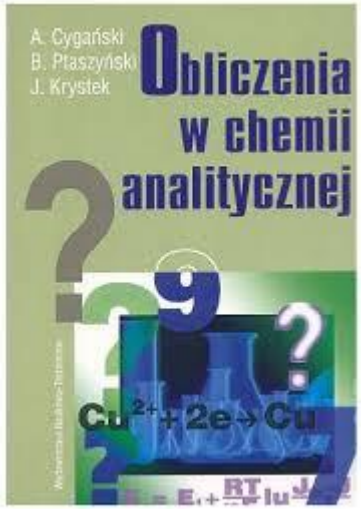

Jerzy Minczewski
Zygmunt Marczenko
CHEMIA ANALITYCZNA
2
Chemiczne metody analizy ilościowej

Andrzej Cygański
METODY SPEKTROSKOPOWE W CHEMII ANALITYCZNEJ
Wydawnictwa Naukowo-Techniczne


CHEMIA ANALITYCZNA Z ELEMENTAMI ANALIZY INSTRUMENTALNEJ
PODRĘCZNIK DLA STUDENTÓW FARMACII
PAŃSTWOWY ZAKŁAD WYDAWNICTW LEKARSKICH


Walenty Szczepaniak
METODY INSTRUMENTALNE W ANALIZIE CHEMICZNEJ
WYDAWNICTWO NAUKOWE PWN


Andrzej Cygański
Podstawy metod elektroanalitycznych
Wydawnictwa Naukowo-Techniczne


A. Cygański
B. Ptaszyński
J. Krystek
Obliczenia w chemii analitycznej
Cu2+ + 2e → Cu

DZIĘKUJĘ ZA UWAGĘ