

SPEKTROMETRIA OPTYCZNA I RENTGENOWSKA W ANALITYCE – LABORATORIUM

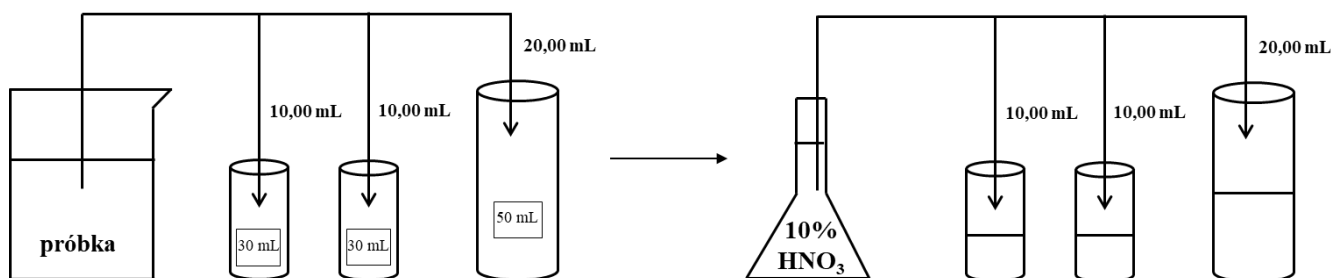
Zastosowanie metody ICP OES w wielopierwiastkowej analizie próbek żywności

Celem ćwiczenia jest oznaczenie wybranych pierwiastków (m.in. Ba, Fe, K, Mg, Mn, Na) w próbkach spożywczych z wykorzystaniem optycznej spektrometrii emisyjnej plazmy indukcyjnie sprzężonej (ICP OES).

1. Przygotowanie próbek do analizy

a) rozcieńczenie 10% kwasem azotowym(V) (1:1, v/v)

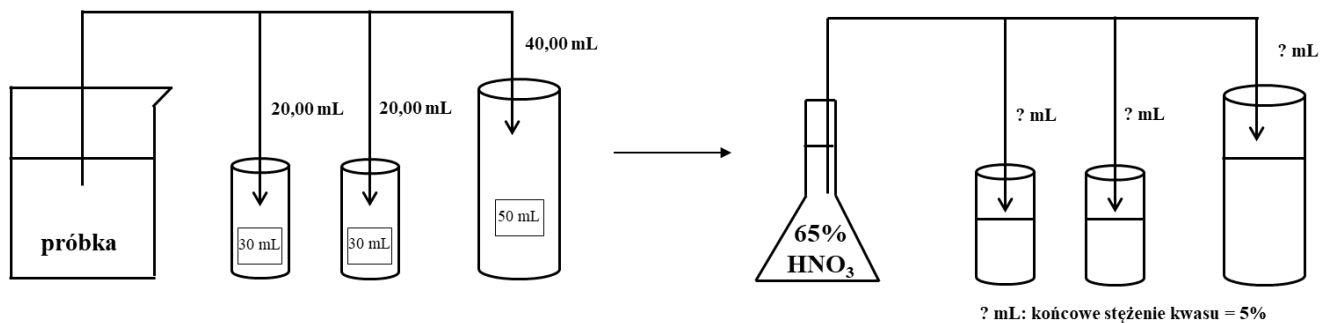
Do dwóch pojemniczków PE o pojemności 30 mL i do jednego o pojemności 50 mL odmierzyć odpowiednio po 10,00 mL i 20,00 mL próbki. Następnie próbki rozcieńczyć w stosunku objętościowym 1:1 uprzednio przygotowanym (w kolbie miarowej o pojemności 100 mL) 10% roztworem kwasu azotowego(V), pojemniczki zakręcić i dokładnie wymieszać ich zawartość (Schemat 1). W analogiczny sposób należy przygotować roztwór tzw. ślepej próby (pojemniczek o pojemności 30 mL).



Schemat 1. Przygotowanie próbek do analizy (procedura rozcieńczenia)

b) zakwaszenie stężonym kwasem azotowym(V)

Do dwóch pojemniczków PE o pojemności 30 mL i do jednego o pojemności 50 mL odmierzyć odpowiednio po 20,00 mL i 40,00 mL próbki. Następnie próbki zakwaszyć stężonym roztworem kwasu azotowego(V), tak aby stężenie kwasu w roztworze końcowym wynosiło 5%. Pojemniczki zakręcić i dokładnie wymieszać ich zawartość (Schemat 2). W analogiczny sposób należy przygotować roztwór tzw. ślepej próby (pojemniczek o pojemności 30 mL).



Schemat 2. Przygotowanie próbek do analizy (procedura zakwaszenia)

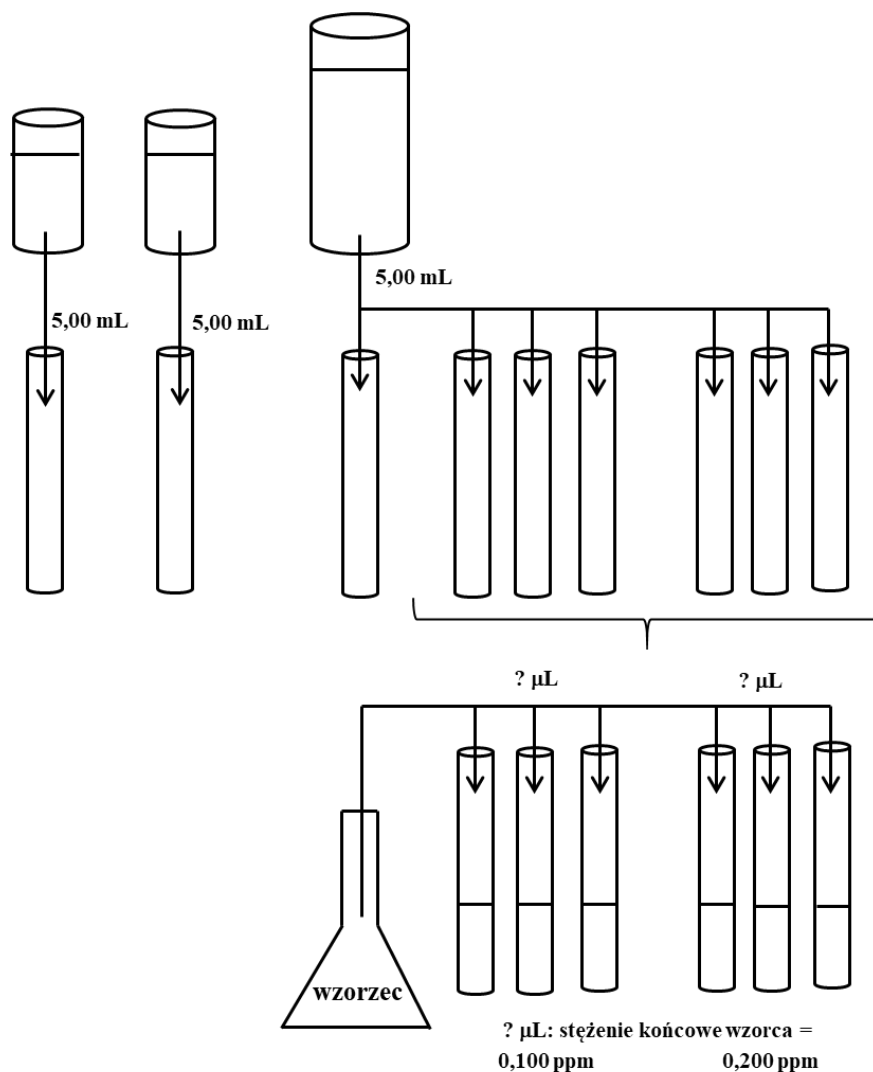
2. Spektrometryczne oznaczanie zawartości pierwiastków

a) roztwory kalibracyjne

Do wyznaczenia krzywych kalibracji należy przygotować (w kolbkach miarowych o pojemności 25 mL lub pojemniczkach o pojemności 30 mL) roztwory wzorcowe wielopierwiastkowe (0, 0,5, 1, 2, 5 ppm) ze stężonego roztworu wzorca wielopierwiastkowego (100 ppm). Roztwory wzorcowe należy zakwaszyć kwasem azotowym(V) tak, aby stężenie kwasu w końcowym roztworze wynosiło ok. 5%.

b) metoda dodatku wzorca – badane próbki

Z otrzymanych wg pkt 1a i 1b dwóch roztworów próbek (pojemniczki o pojemności 30 mL) odmierzyć po 5,00 mL do 2 probówek PP o pojemności 12 mL (do każdego sposobu przygotowania próbki). Z roztworu próbki przygotowanego w pojemniczku o pojemności 50 mL odmierzyć po 5,00 mL do 7 probówek PP o pojemności 12 mL (do każdego sposobu przygotowania próbki). Do trzech z nich dodatkowo dodać taką objętość roztworu wzorcowego wielopierwiastkowego o stężeniu 100 ppm, aby w końcowym roztworze stężenie oznaczanych pierwiastków wynosiło 0,100 ppm, a w kolejnych trzech 0,200 ppm (Schemat 3). Probówki zatkać korkiem i dokładnie wymieszać ich zawartość.



Schemat 3. Przygotowanie próbek (metoda dodatku wzorca)

Niezbędne obliczenia do wykonania pkt 1 i pkt 2:

- I. Przygotowanie 10% HNO_3 z 65% kwasu w kolbie miarowej 100 mL.
 - II. Zakwaszenie próbek 65% HNO_3 do 5% (objętość próbki = 20,00 mL i 40,00 mL):
 - z uwzględnieniem zmiany objętości,
 - bez uwzględnienia zmiany objętości.
 - III. Przygotowanie wzorców 0; 0,5; 1,0; 2,0 i 5,0 ppm ze wzorca 100 ppm wraz z zakwaszeniem 65% HNO_3 do 5% kwasu:
 - kolbka miarowa 25 mL (objętość końcowa skończona = 25,00 mL),
 - pojemniczki o poj. 30 mL (objętość końcowa \neq 25,00 mL, objętość rozpuszczalnika = 25 mL).
 - IV. Metoda dodatku wzorca - otrzymanie 0,10 i 0,20 ppm ze wzorca 100 ppm (objętość próbki = 5,00 mL):
 - z uwzględnieniem zmiany objętości,
 - bez uwzględnienia zmiany objętości.
- uwaga (!): dobrać wartość stężenia wzorca roboczego

c) wykonanie pomiarów

Oznaczenie zawartości pierwiastków przeprowadzone zostanie z wykorzystaniem równoczesnego spektrometru ICP z osiowym (aksjalnym) podglądem plazmy firmy Agilent, model 720. Parametry pracy spektrometru i warunki pomiaru przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Parametry pracy spektrometru ICP OES.

PARAMETRY ICP OES	
System optyczny	polichromator typu Echelle
Detektor	CCD VistaChip II
Moc wyjściowa	1200 W
Komora mgielna	cyklonowa
Rozpylacz	OneNeb®
Przepływ gazu (Ar):	
- plazmowego	15 L min ⁻¹
- osłaniającego	1,5 L min ⁻¹
- nośnego (rozpylającego)	0,75 L min ⁻¹
Szybkość podawania próbki	0,75 mL min ⁻¹
Czas opóźnienia pomiaru sygnału	15 s
Ilość powtórzeń pojedynczego pomiaru	3

Przed rozpoczęciem pomiarów należy, korzystając z oprogramowania spektrometru ICP Expert II, założyć metody zawierające dane do pomiaru (analit, długość linii analitycznej, stężenia roztworów kalibracyjnych, sekwencja pomiaru). Należy wybrać z bazy danych po jednej linii oznaczanych pierwiastków, pamiętając, że do analizy pierwiastków śladowych wykorzystuje się najbardziej czułe linie analityczne danego pierwiastka, wolne od interferencji. Ponadto, w celu kontroli poprawności przeprowadzanej analizy metodą ICP OES, dołączyć do metody dwie linie analityczne (jonowa i atomowa) dla Mg.

Kolejność pomiaru (wprowadzania roztworów do układu pomiarowego i rejestracji widm, tj. profili linii spektralnych poszczególnych pierwiastków):

- krzywa kalibracji
- ślepa próba
- próbki

W celu wyznaczenia granic wykrywalności (LOD) i oznaczalności (LOQ) analizowanych pierwiastków pomiar ślepej próby wykonać 10 razy.

3. Opracowanie wyników

Sprawozdanie powinno zawierać:

- krótkie (3-5 zdań) omówienie stosowanej procedury przygotowania próbek i metody pomiarowej,
- objętości i stężenia wszystkich roztworów stosowanych do przygotowania próbek, końcowe objętości roztworów,
- wyniki **wszystkich** pomiarów w formie **odpowiednio opisanych** tabel,
- **wyrażenia (bez wykresów)** na krzywe kalibracji wyznaczone metodą regresji liniowej ($y = ax+b$), wraz ze współczynnikiem dopasowania (R^2),
- **stężenia badanych pierwiastków** w **ppm** (wyniki podać jako wartość średnia wraz z odchyleniem standardowym i względnym odchyleniem standardowym, %RSD),
- na podstawie metody dodatku wzorca obliczyć wartość **odzysku** (w %) dla oznaczanych pierwiastków (dołączyć przykładowe obliczenia),
- **LOD i LOQ** dla analizowanych pierwiastków; w obliczeniach należy zastosować odpowiednio kryterium 3σ (LOD) i 10σ (LOQ) (LOD lub LOQ= 3σ lub $10\sigma/a$ gdzie 'a' współczynnik kierunkowy krzywej, ' σ ' – odchylenie standardowe tła dla 10 pomiarów ślepej próby),
- **dyskusję wyników** – dyskusja powinna dotyczyć:

- a) porównania sposobów przygotowania próbek pod kątem oznaczania zawartości pierwiastków metodą spektrometryczną,
- b) charakterystyki analitycznej stosowanych procedur przygotowania badanych próbek do pomiaru stężeń pierwiastków metodą ICP OES z uwzględnieniem precyzji (wyrażonej jako względne odchylenie standardowe, %RSD), odzysku (efekty matrycowe), granic wykrywalności i oznaczalności oraz stabilności pracy spektrometru w zależności od rodzaju wprowadzanych roztworów do układu,
- c) porównanie otrzymanych wyników z danymi literaturowymi.

Literatura:

1. A. Cygański „Metody spektroskopowe w chemii analitycznej”. WNT Warszawa 2009
2. Inductively coupled plasma spectrometry and its applications. Ed. S.J. Hill, Blackwell Publishing Ltd, Oxford 2007
3. „Metody analitycznej spektrometrii atomowej. Teoria i praktyka”. Praca zbiorowa, Wyd. Malamut, Warszawa 2010
4. D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, S.R. Crouch, Podstawy chemii analitycznej, t. 1 i 2, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2007.