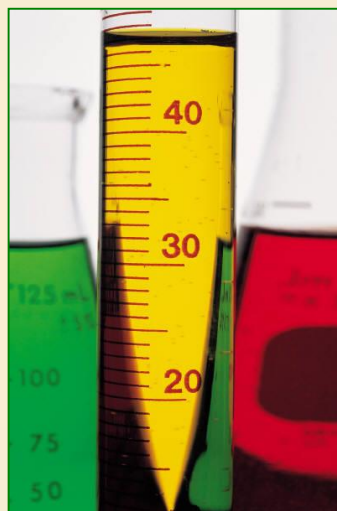


Nowoczesne Techniki Analityczne



dr hab. inż. Jerzy Górecki
D-11 p. 206
gorecki@agh.edu.pl

Nowoczesne Techniki Analityczne

Tematyka wykładów

APIŚ, 8 semestr	Data	Temat	Godziny [h]
J.Górecki	28.02.2023	Wprowadzenie	1
J.Górecki	07.03.2023	Wstęp	2
M.Macherzyński	14.03.2023	Elektroanaliza	2
M.Macherzyński	21.03.2023	Elektroanaliza	2
K.Styszko	28.03.2023	Chromatografia	2
F.Jędrzejek	04.04.2023	Spektroskopia	2
F.Jędrzejek	18.04.2023	Spektroskopia	2
J.Górecki	25.04.2023	Anal. polowa	2



Analytyka przemysłowa

od
1990



Analytyka środowiskowa

Specjacja Hg
w spalinach

Testy sorbentów
Hg, CO₂

Oznaczanie rtęci
w gazach procesowych
(koksownictwo)

Oznaczanie
NH₃ w
popiele

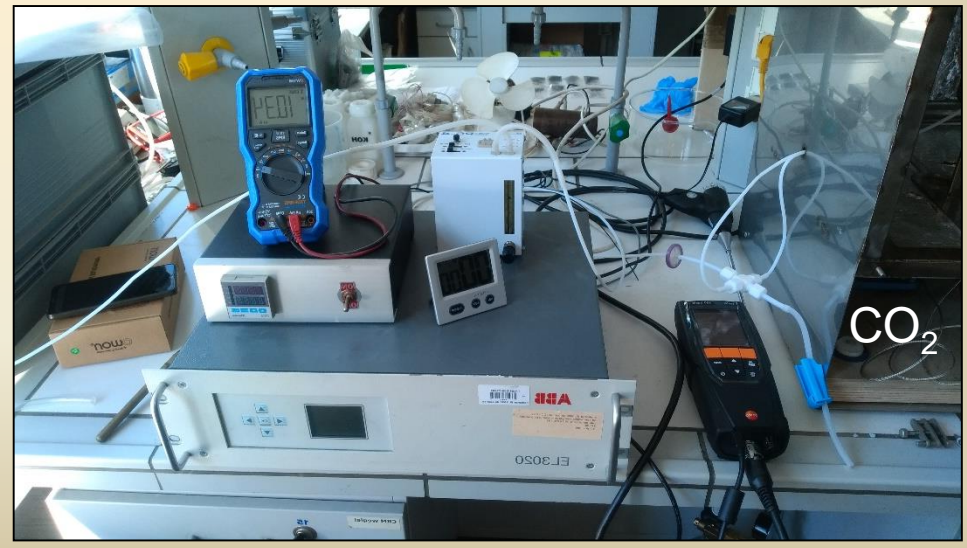
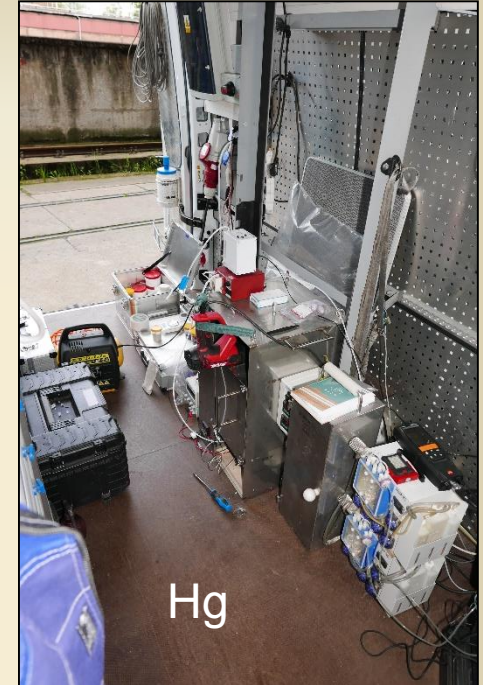
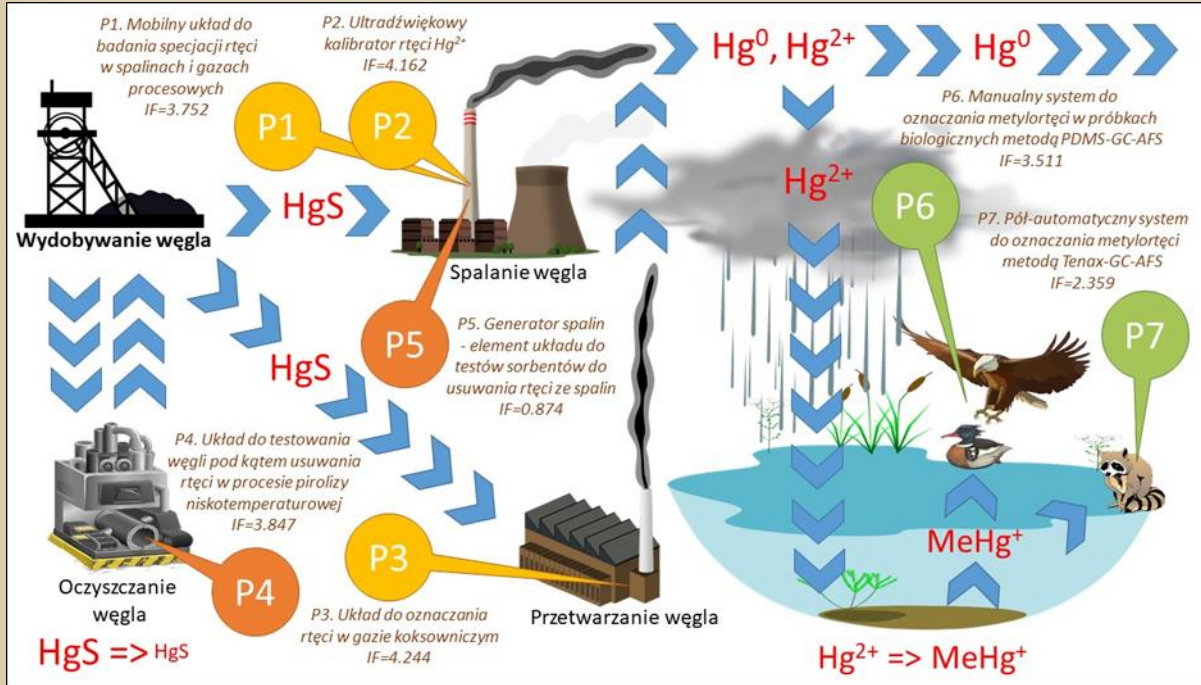
Oznaczanie rtęci
w glebach

Oznaczanie rtęci
w mat. biologicznych

Oznaczanie
metylortęci

Katedra Technologii Paliw, WEiP
Centrum Energetyki, Ostrava

Układy analityczne



Analityka

Gospodarcza

Finansowa

Internetowa

Medyczna

Chemiczna

Marketingowa

Obrazu

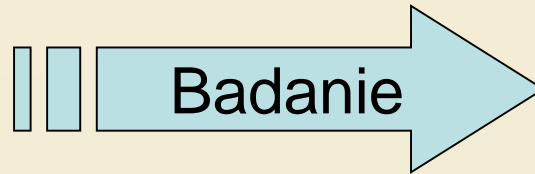
Przemysłowa



Decyzja

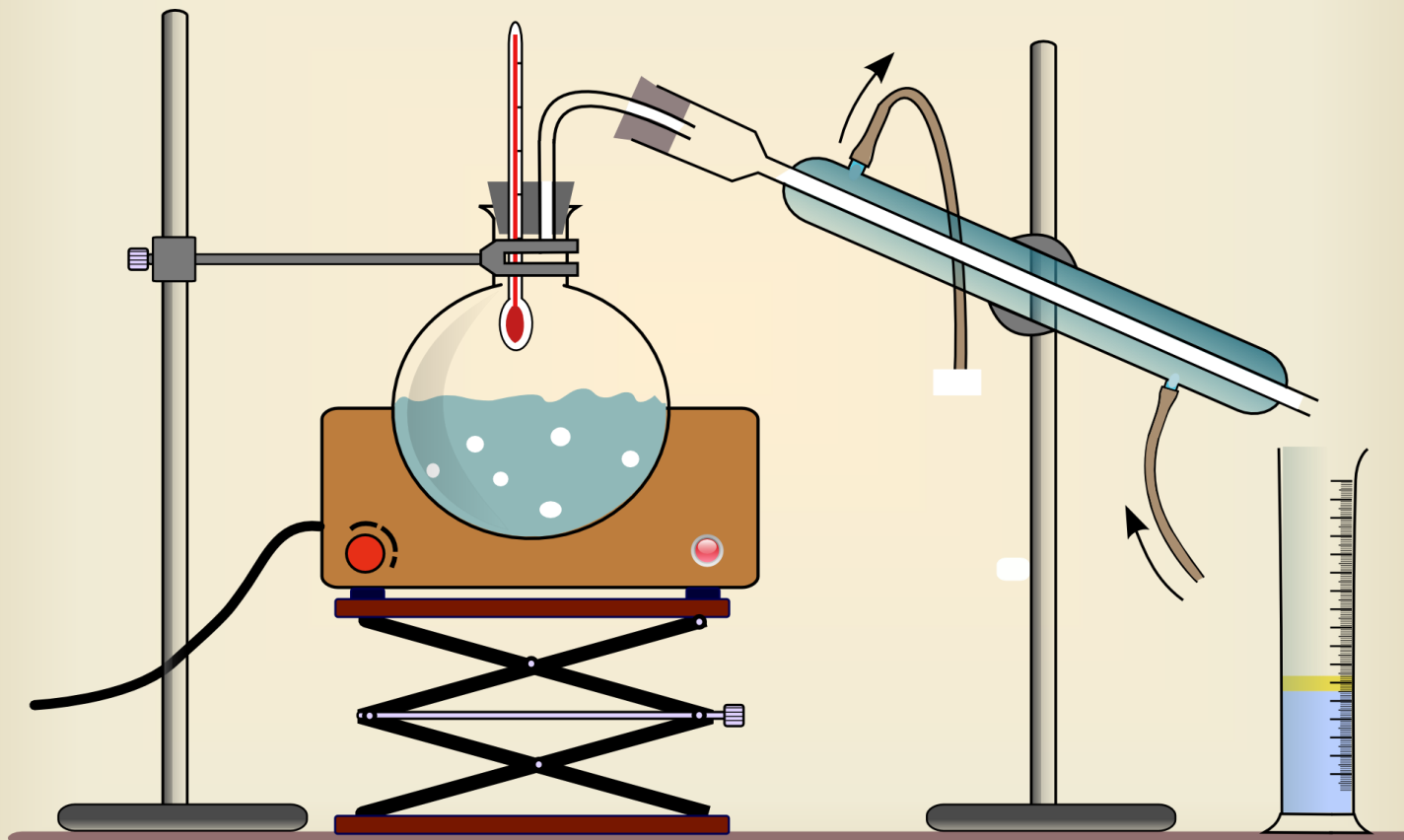
Analityka chemiczna

Interdyscyplinarna nauka zajmująca się tworzeniem i wykorzystaniem metod pozwalających na określenie (ze znaną precyzją i dokładnością) składu chemicznego układów materialnych.



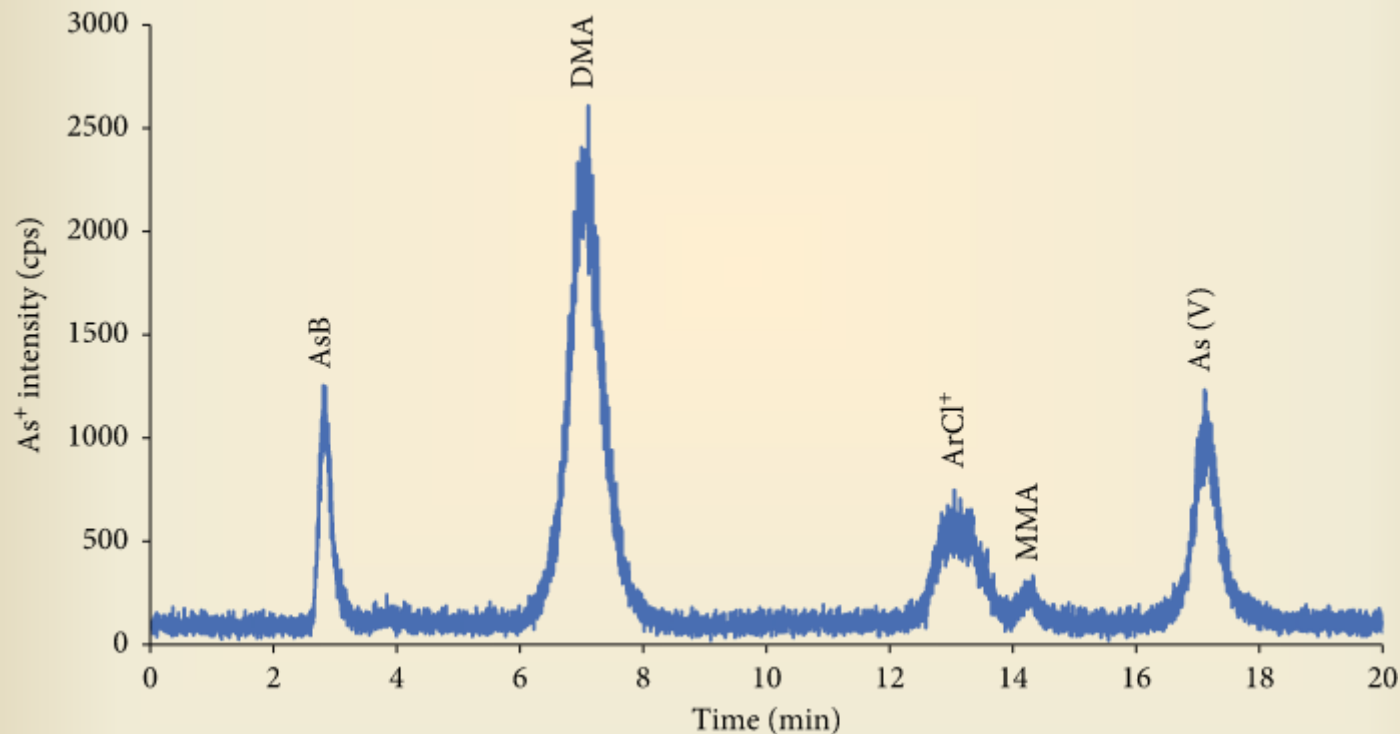
— krew	stęż. O ₂ CO	sposób leczenia
— spaliny	stęż. NO _x SO _x	przekroczenie norm emisji
— baton	cukry, tłuszcze	skład diety dziennej
— stal	C	kontrola procesu

Rodzaje analityki



Analityka składu

Określa skład próbki



HPLC-ICP-MS - związki arsenu

Analityka składu

LICZBA ZNANYCH ZWIĄZKÓW CHEMICZNYCH

CHEMICAL ABSTRACT SERVICE (CAS)

(27.02.2022r. godz. 18:12)

Liczba znanych substancji chemicznych (organicznych i nieorganicznych):

69.357.351

Liczba znanych reakcji chemicznych (jednoetapowych i wieloetapowych):

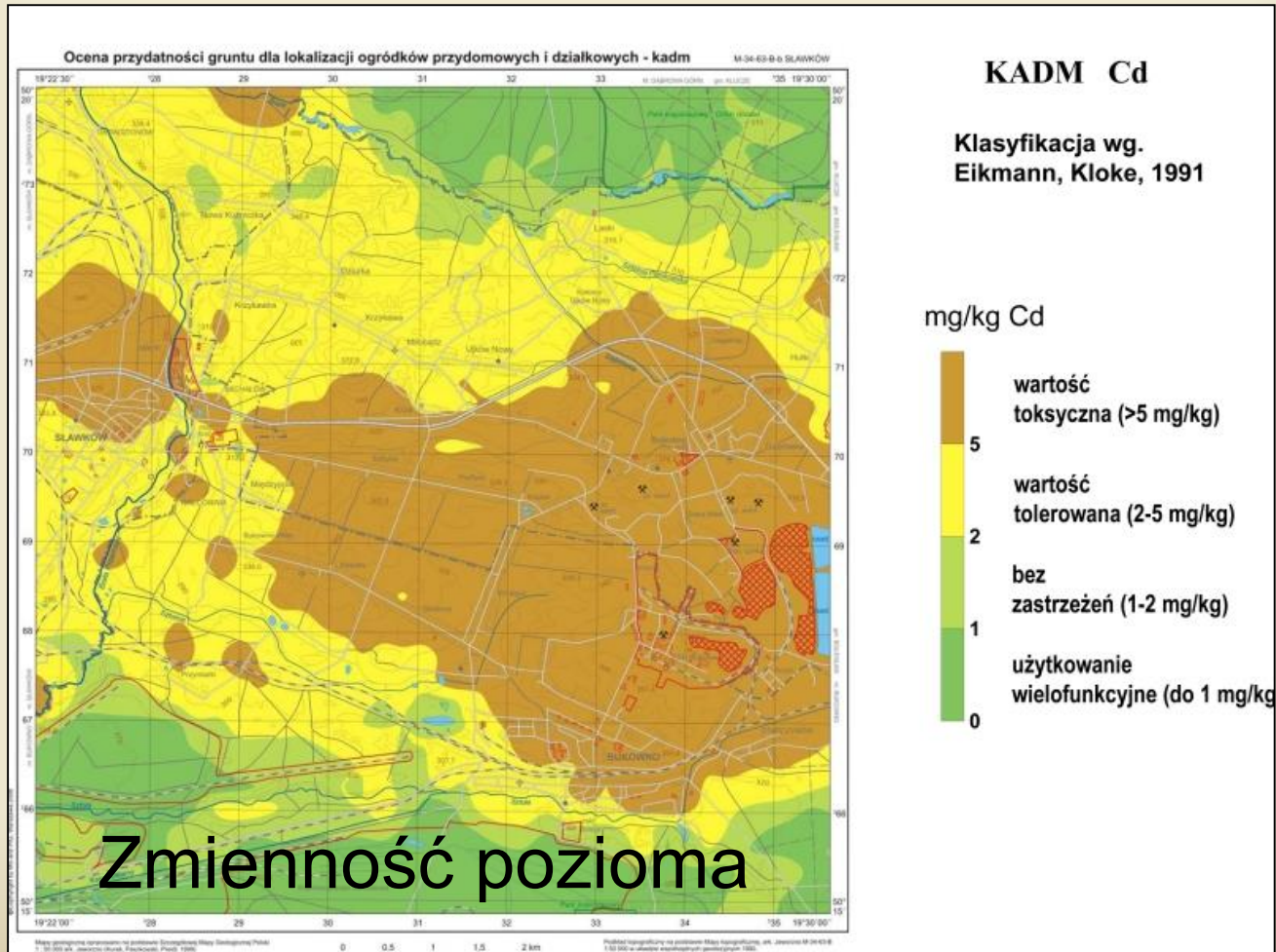
143.081.716

Liczba związków chemicznych podlegających uregulowaniom prawnym:

417.385

Analityka rozmieszczenia

Określa przestrzenne rozmieszczenie składników próbki



Analityka rozmieszczenia

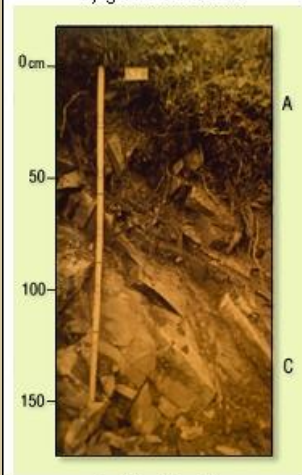
Profil glebowy



a) gleba bielocowa

b) gleba brunatna

c) gleba płowa



d) gleba inicjalna



e) gleba rdzawa

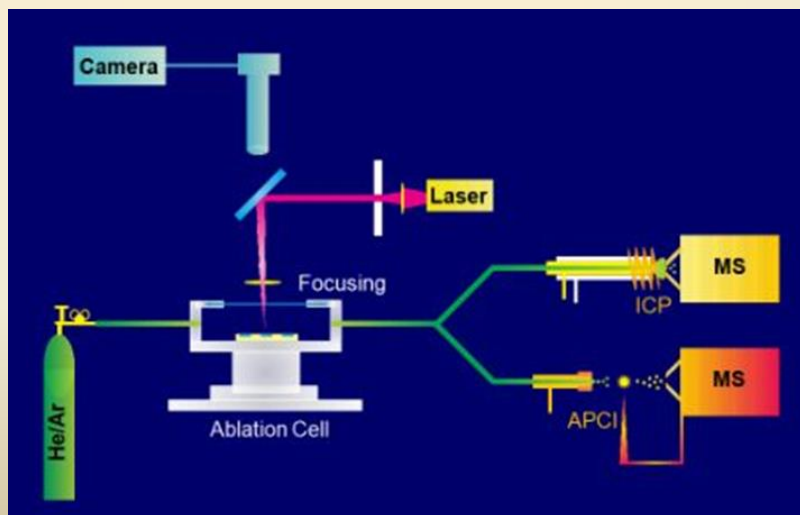


f) gleba glejowa

- O – organiczny (20%)
- A – próchniczny (ciemny)
- E – wymywania (FeO , Al_2O_3)
- B – wzbogacania (z E)
- C – skała macierzysta

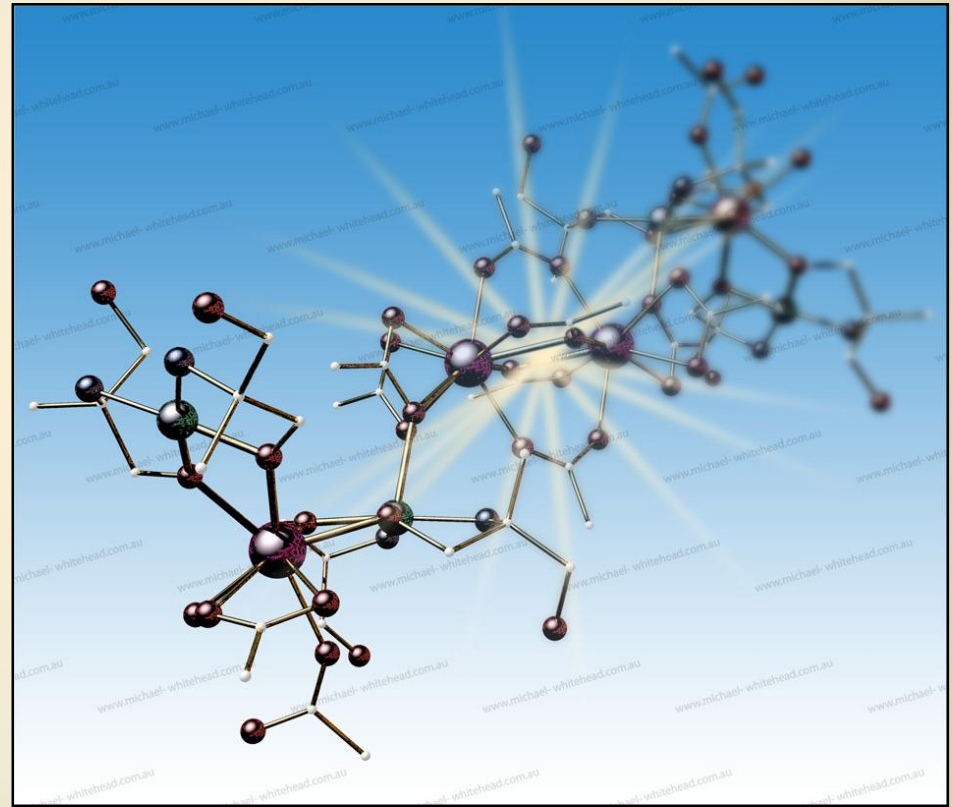
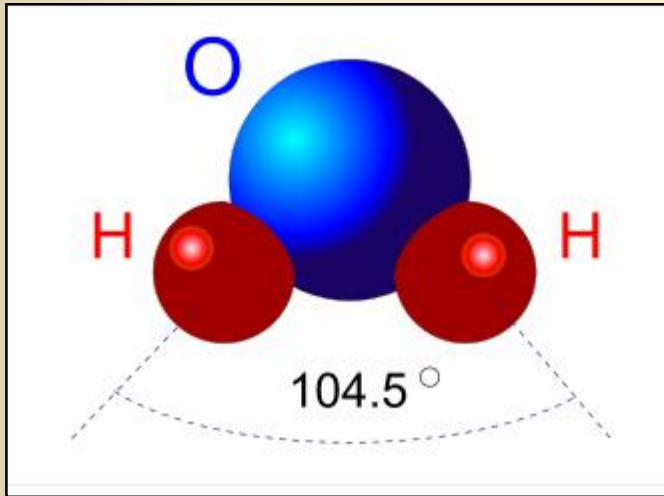
Analityka rozmieszczenia

Określa przestrzenne rozmieszczenie składników próbki



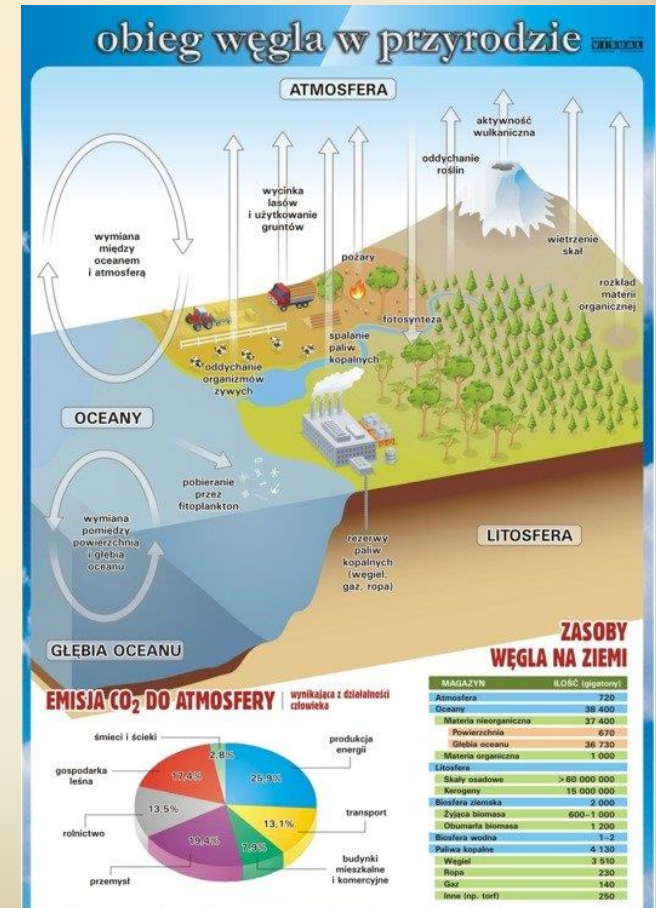
Analityka strukturalna

Określa budowę związku w skali atomowej



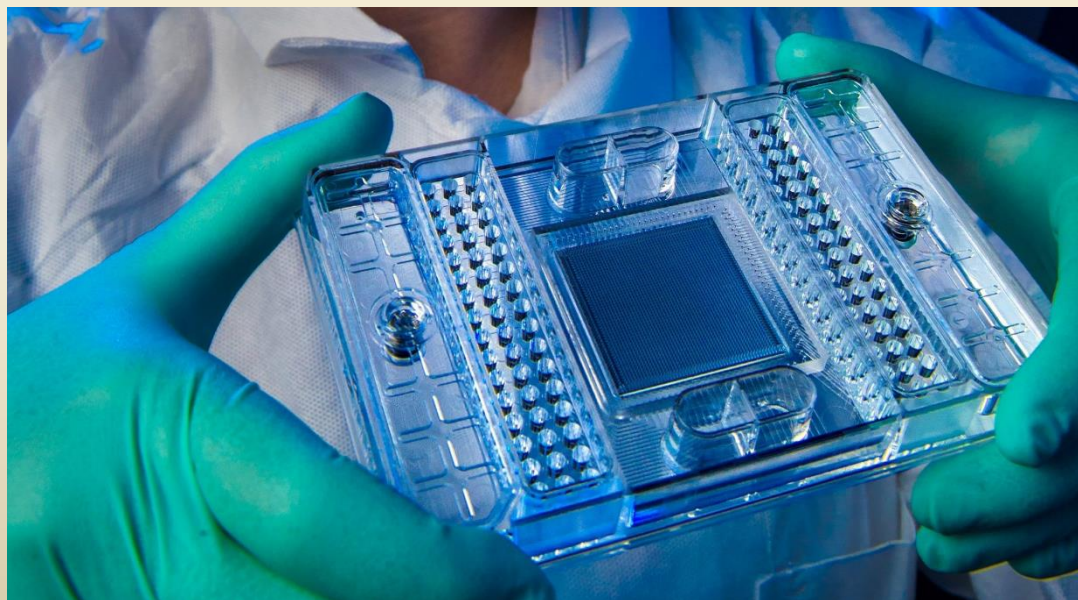
Analityka procesowa

Kontrola procesów przemysłowych,
środowiskowych i w org. żywych



Zasady „zielonej analityki”

1. Bezpośrednie techniki analityczne
2. Minimalizacja ilości odczynników i liczby próbek
3. Pomiary in-situ
4. Miniaturyzacja urządzeń
5. Zastosowanie technik wieloanalitowych
6. Niskie zużycie energii



Lab on chip

Chemia analityczna

Podstawowe pojęcia chemii analitycznej

Matryca

Wszystkie składniki próbki
poza analitem

Analit

Składnik, który
jest oznaczany



Wydzielanie i rozdzielanie analitu od matrycy

wydzielanie

wydzielanie

$$(a + b + c + d + \dots) \rightarrow (a) + (b + c + d + \dots)$$

rozdzielanie

rozdzielanie

$$(a + b + c + d + \dots) \rightarrow (a) + (b) + (c) + (d) + \dots$$

Chemia analityczna

Podstawowe pojęcia chemii analitycznej

Informacja w postaci wyniku analizy

$$x \pm \varepsilon$$

estymator oznaczanej
wielkości (najczęściej
średnia arytmetyczna)

wiarygodność oznaczenia
(np. przedział ufności,
odchylenie standardowe)

Chemia analityczna

Podstawowe pojęcia chemii analitycznej

Oznaczenie

Proces wyznaczania zawartości analitu

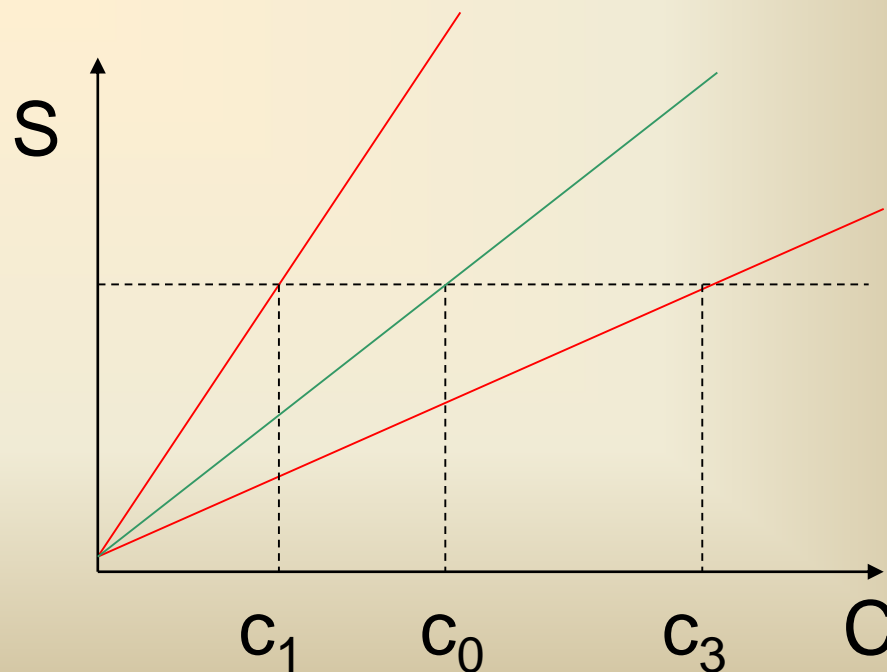
siarka



Analiza próbki w celu oznaczenia składnika

Interferent

Składnik próbki powodujący błąd w oznaczeniu analitu



Chemia analityczna

Podstawowe pojęcia chemii analitycznej

Analiza jakościowa

Analiza ilościowa

Identyfikacja pierwiastków
i zw. chemicznych

Określenie ilości
składników w próbce



GC-MS



AAS

Chemia analityczna

Podstawowe pojęcia chemii analitycznej

Operacja jednostkowa - całokształt procesów fizycznych i fizykochemicznych zachodzących w wyodrębnionej części aparatury chemicznej, ciągu technologicznego.



Przesiewanie



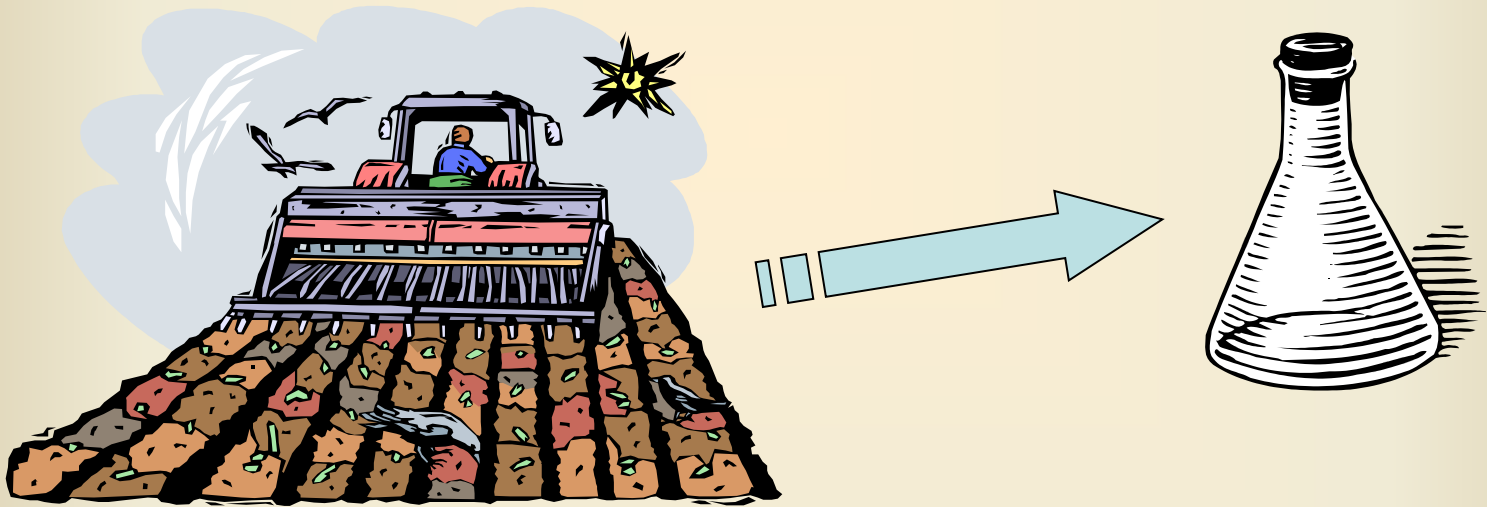
Wirowanie



Liofilizacja

Chemia analityczna - rodzaje próbek

Próbka - to część materiału, który podlega bezpośrednio badaniu ze względu na daną cechę i ma podstawie którego orzeka się o kształtowaniu się wartości tej cechy w całym materiale.



Masa próbki gleby mineralnej ok. 1.5 kg

Masa próbki gleby organicznej ok. 0.5 kg

Chemia analityczna - rodzaje próbek

Próbka do badań



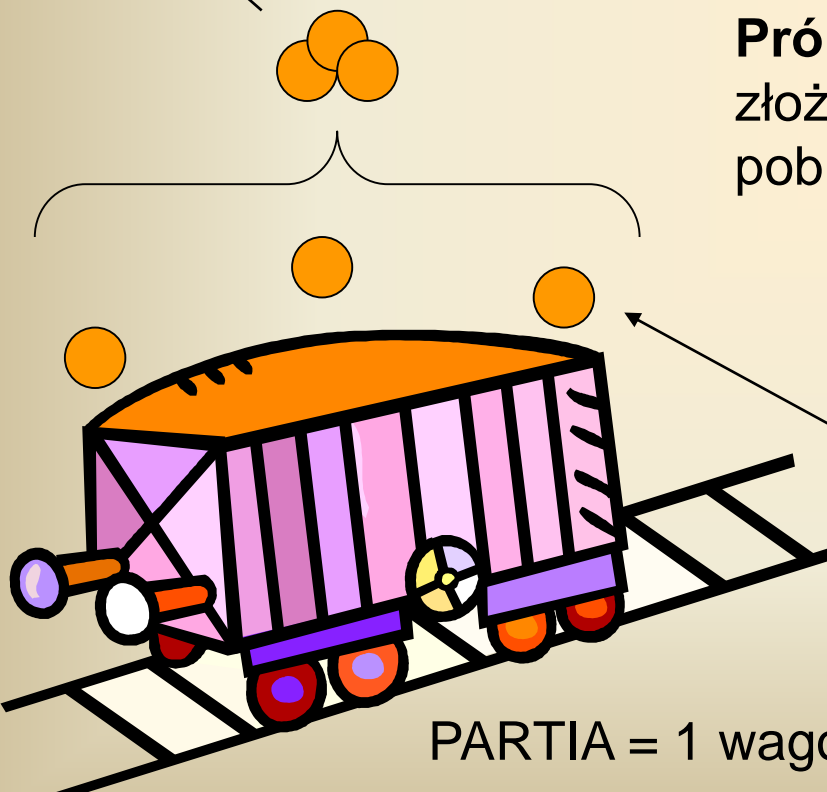
Próbka analityczna

Próbka laboratoryjna - próbka przygotowana z próbki ogólnej, reprezentująca właściwości materiału, przeznaczona do analizy.

Próbka ogólna - to część partii materiału złożona ze wszystkich próbek pierwotnych, pobranych z danej partii.

Próbka pierwotna - to część partii materiału, pobrana jednorazowo z jednego miejsca

PARTIA = 1 wagon



Chemia analityczna - rodzaje próbek

- próbka wzorcowa (materiał referencyjny) CRM

The described procedures were tested with certified reference materials, e.g. CRM DORM-2 (dogfish muscle, MeHg: $4.47 \pm 0.32 \text{ mg kg}^{-1}$) and CRM DOLT-4 (dogfish liver, MeHg $1.33 \pm 0.12 \text{ mg kg}^{-1}$). The determined MeHg concentration in both CRMs was $4.38 \pm 0.12 \text{ mg kg}^{-1}$ ($n = 4$) and $1.37 \pm 0.03 \text{ mg kg}^{-1}$ ($n = 4$), respectively. Both certified materials were analyzed in different days.

Total Hg was also tested with CRM DORM-2 (certified total Hg concentration was $4.64 \pm 0.26 \text{ mg kg}^{-1}$), with a total Hg recovery nearly 99 %.

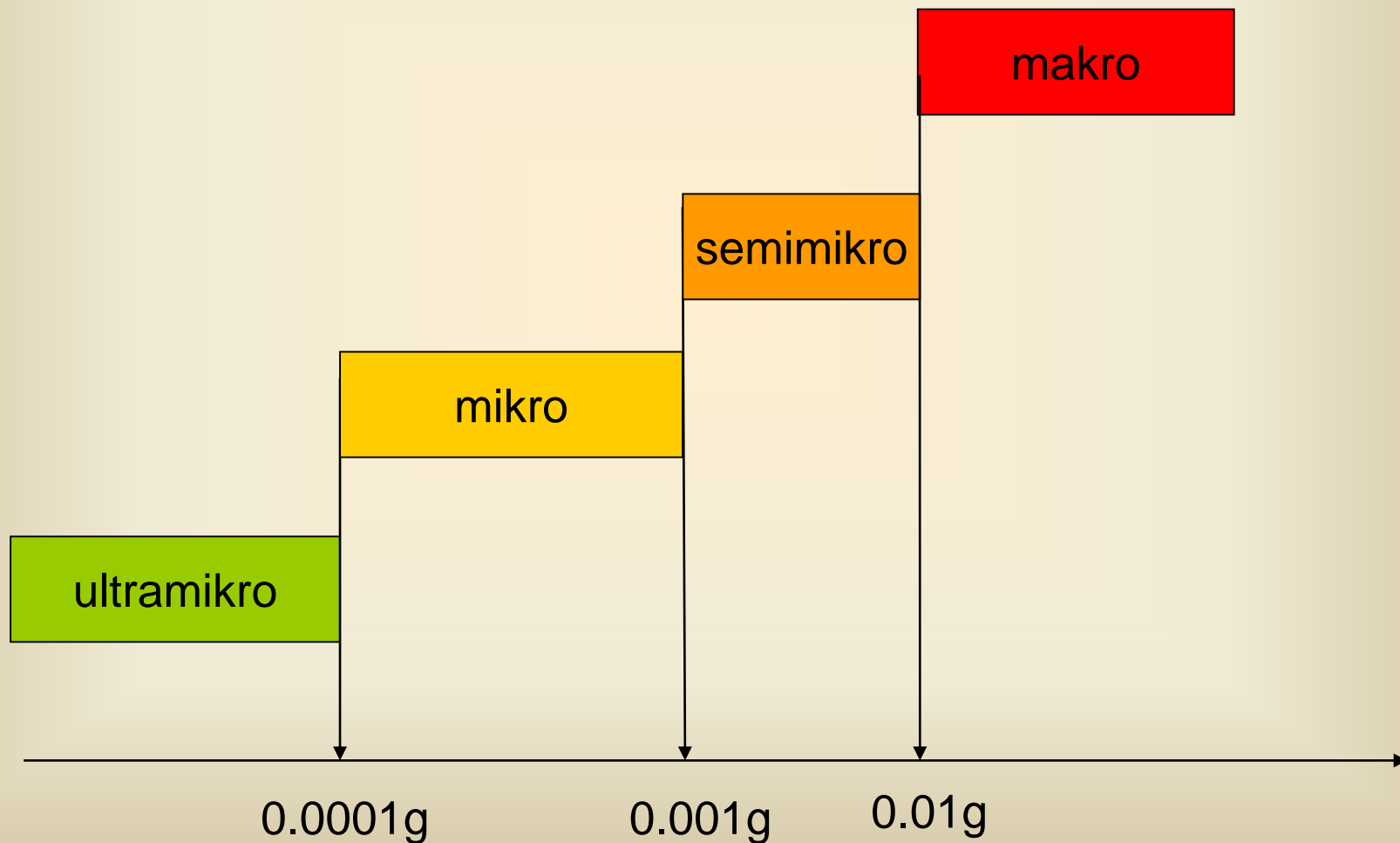
- próbka rozjemcza

Próbka mająca na celu ustalenie zawartości składnika, których oznaczenia wykonywane przez różne laboratoria nie są zgodne

Chemia analityczna

Wielkość próbki

(klasyfikacja analiz)



Chemia analityczna

Podstawowe pojęcia chemii analitycznej

Precyzę metody charakteryzuje rozrzut wyników (przy wielokrotnym oznaczaniu danego składnika tą samą metodą).

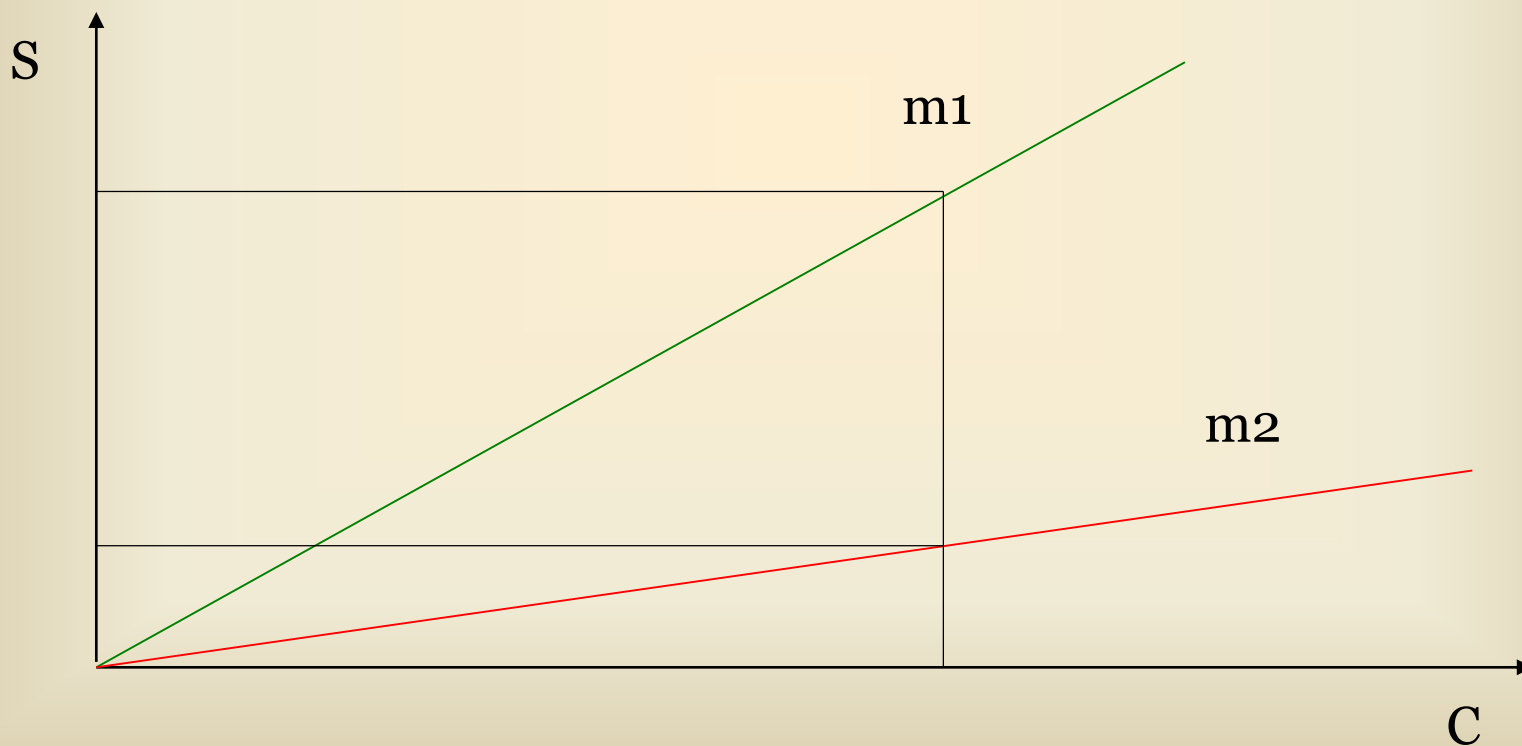
Powtarzalność - precyzja metody w przypadku **jednego wykonawcy** pomiaru, pracującego w danym laboratorium i uzyskującego kolejne wyniki, pod czas badania w krótkich odstępach czasu.

Odtwarzalność - precyzja metody, będąca miarą zgodności wyników otrzymanych pod czas badania tego samego produktu (próbki), tą samą metodą, ale wykonywanych przez **różnych wykonawców**, w różnych laboratoriach lub w tym samym laboratorium w różnym czasie.

Chemia analityczna

Podstawowe pojęcia chemii analitycznej

Czułość - stosunek przyrostu natężenia sygnału analitycznego do odpowiedniego przyrostu stężenia lub zawartości danego składnika



METODY ANALIZY ILOŚCIOWEJ

1. METODY CHEMICZNE

(m.in. wagowe, miareczkowe, gazowe)

2. METODY INSTRUMENTALNE

(np. potencjometryczne, woltamperometryczne, spektroskopowe, chromatograficzne, radiometryczne itd.)

SKALA METOD ANALITYCZNYCH

makro-, półmikro-, mikro-, ultramikroanalizy

wg. IUPAC decy-, centy-, mili-, mikrogramowe w zależności od wielkości próbki (naważki) pobieranej przeciętnie do analizy.

Chemia analityczna

Podstawowe pojęcia chemii analitycznej

Specjacja chemiczna – występowanie w badanym obiekcie tego samego pierwiastka chemicznego w różnych postaciach, różniących się własnościami fizykochemicznymi i działaniem fizjologicznym

Cr(III) – metabolizm tłuszczów w organizmie

Cr(VI) – silnie toksyczny i rakotwórczy

Hg⁰ – przyswajalność w układzie pokarmowym 1%

MeHg⁺ – przyswajalność w układzie pokarmowym 100%

Chemia analityczna

Podstawowe pojęcia chemii analitycznej

Granica wykrywalności - (a. jakościowa) - najniższe stężenie lub ilość wykrywanego składnika w próbce, przy których można go **wykryć** daną metodą. **LOD**



Granica oznaczalności (a. ilościowa) - najniższe stężenie lub ilość oznaczanego składnika w próbce, którą można **oznaczyć** daną metodą. **LOQ**

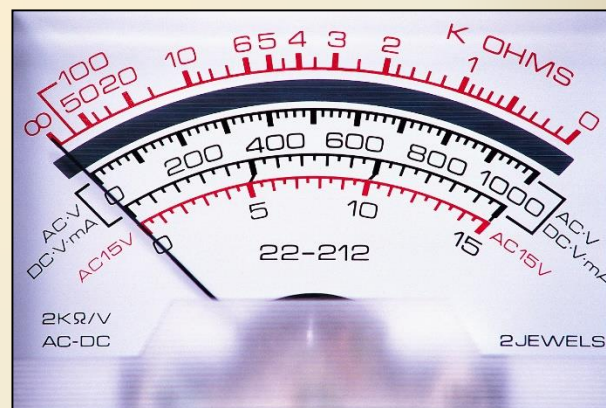
Chemia analityczna

Metoda analityczna (ilościowa) – sposób wykrywania składników próbki



Pomiar
Masy/objętości
próbki

+



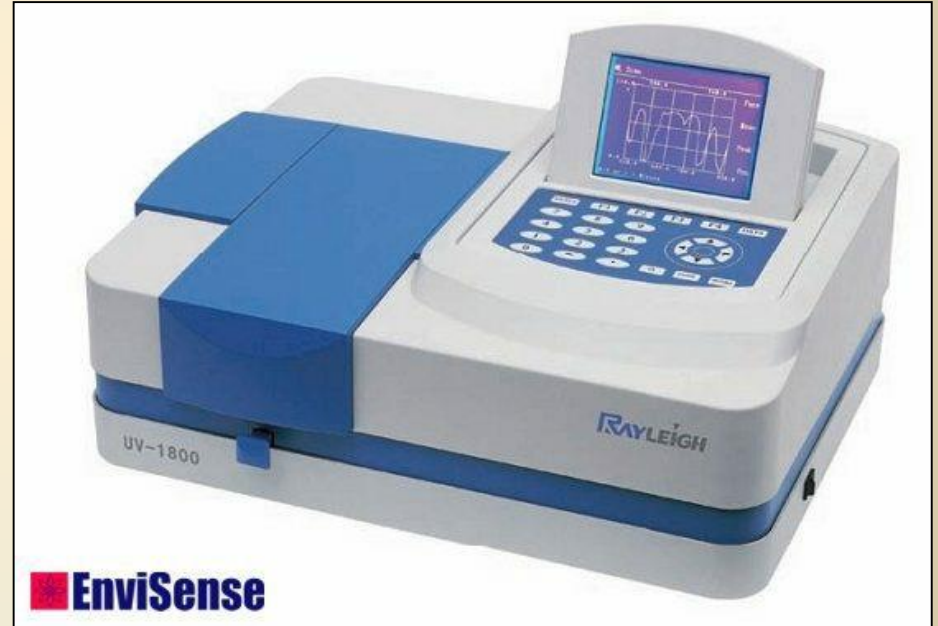
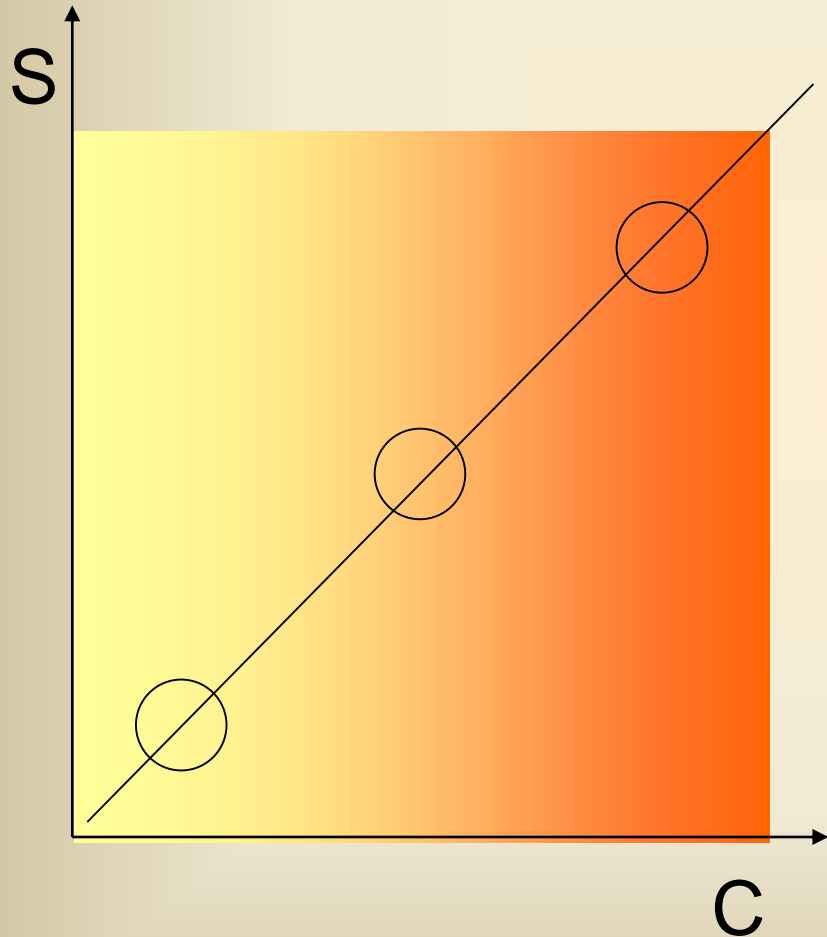
Pomiar wielkości
proporcjonalnej
do zawartości analitu

Metody elektrochemiczne – prąd lub potencjał

Metody spektralne – emitowane lub pochłaniane promieniowanie

Chemia analityczna

Metoda analityczna



Spektrofotometr UV-VIS

Etapy metody analitycznej

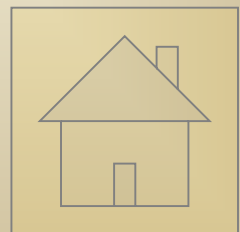


Chemia analityczna

Metoda analityczna (ilościowa)

Wybór metody analitycznej

- poziom stężeń analitu
- wymagana wiarygodność
- możliwości ekonomiczne (aparatura)
- czas
- złożoność matrycy
- liczba próbek

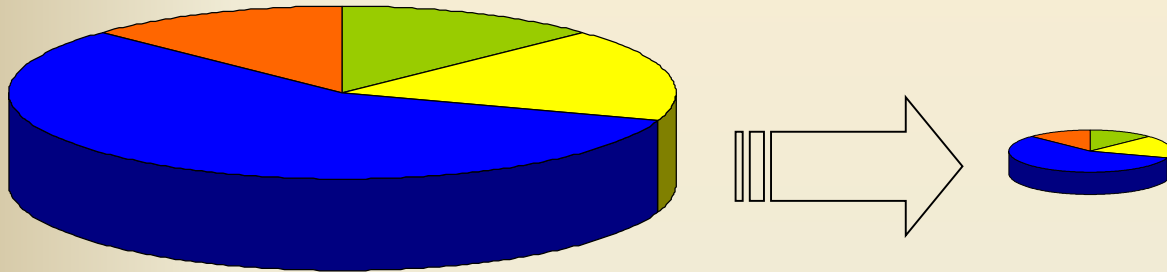


Chemia analityczna

Metoda analityczna (ilościowa)

Pobranie + zabezpieczenie próbki

- reprezentatywność (błędy próbkowania)

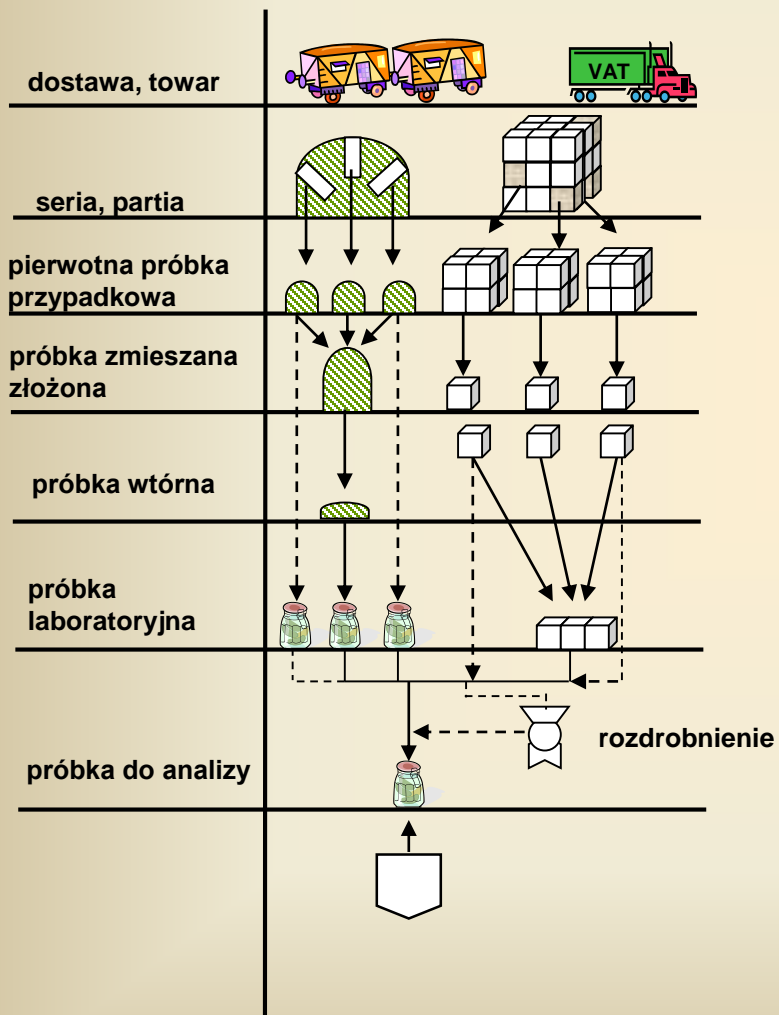


Wydzielanie niewielkiej ilości materiału w taki sposób, aby odzwierciedlał on skład całego analizowanego materiału.

0	0	0
0	0	0
0	0	0
0	0	0

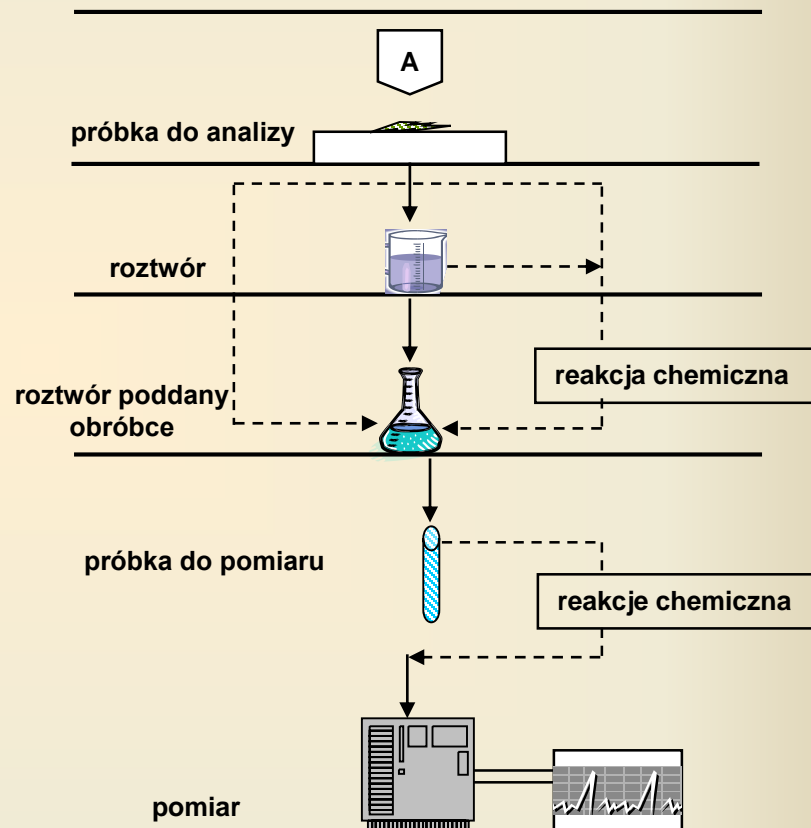
POBRANIE PRÓBKI

towar nie dzielony towar jednostkowy



OPERACJE ANALITYCZNE

(z wykluczeniem błędów próbkowania)



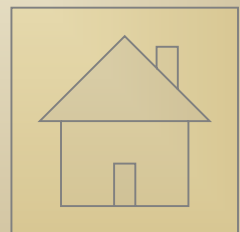
Schemat operacji prowadzących do otrzymania próbki analitycznej z masowej partii materiału.

Chemia analityczna

Metoda analityczna (ilościowa)

Pobranie + zabezpieczenie próbki

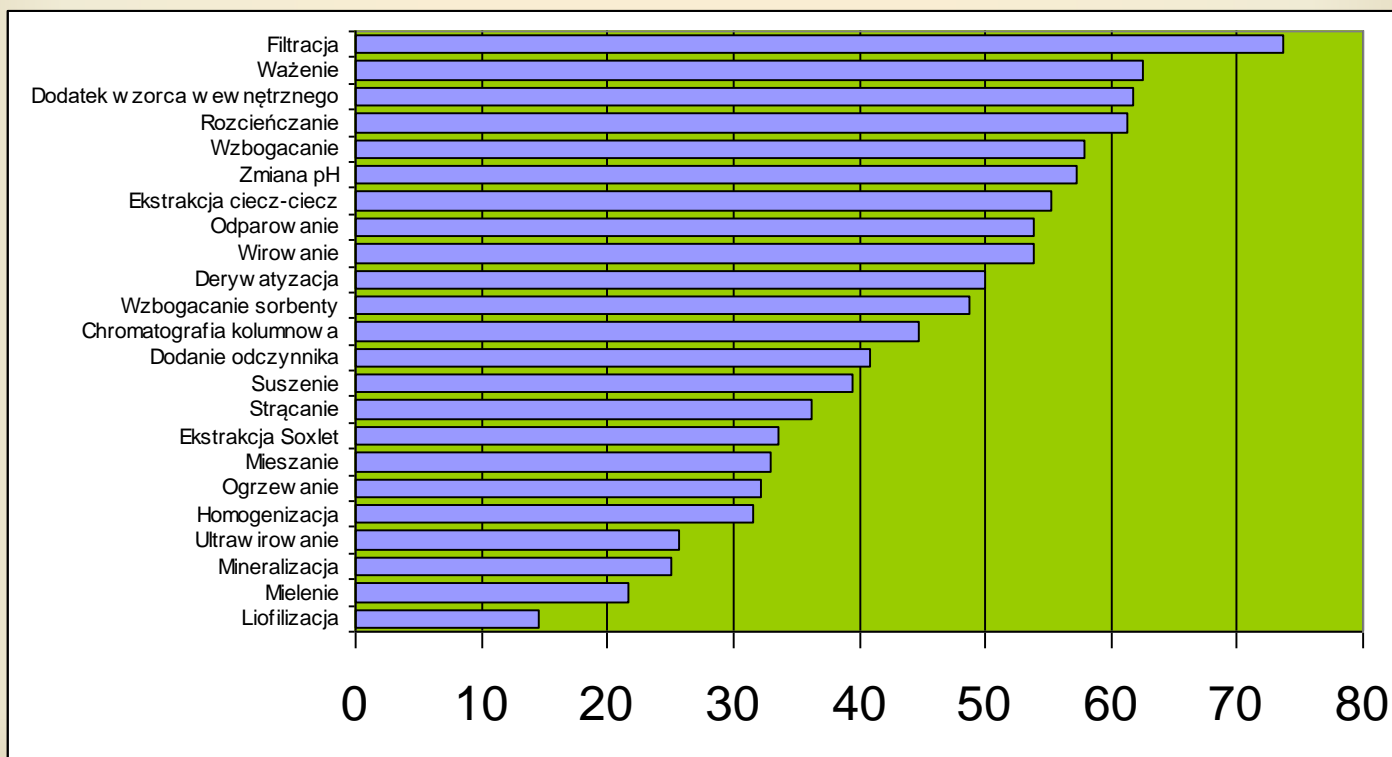
- rodzaj próbki (stała, ciekła, gazowa)
- homogeniczność
- ilość materiału do oceny
- czas i sposób przechowywania (materiały)
- metody zabezpieczenia próbki przed:
 - kontaminacją
 - utratą analitu



Chemia analityczna

Przygotowanie próbki do analizy

Techniki operacyjne w laboratorium



Chemia analityczna

Metoda analityczna (ilościowa)

Usunięcie interferencji

Oddzielenie analitu od interferentów
przed ostatecznym pomiarem

Przykłady:

- strącanie
- derywatywacja
- metody chromatograficzne

Chemia analityczna

Metoda analityczna (ilościowa)

Wykonanie pomiaru

Obliczenie wyniku

Kalibracja urządzenia, metoda dodatku wzorca, prostej kalibracyjnej wzorca wewnętrznego,

Ocena wiarygodności

Statystyczne opracowanie wyników pomiarów

Chemia analityczna

Oznaczanie MeHg w mózгах orłów.

Microsoft Excel - Orły_mózg

Plik Edycja Widok Wstaw Format Narzędzia Dane Okno Pomoc

Wpisz pytanie do Pomocy

Arial 10 B I U

J3 fx

4																	
5		Mózg orły															
6		pr2/10	Ania	10-10-2012													
7																	
8		29,44	28,64			1,03			0	0,25							
9		96,45							0,25	29,04		1,00000	0,001067				
10		175,03	177,47			0,99			0,91	102,24		89,49352					
11									1,55	176,25							
12		ng	0	29,04	73,20				0,064	7,34	1/10	7,26	7,41	97,98	5,324503	0,34	
13		ng	0,652	102,24	74,01	0,99998			0,120	13,69	3/09	13,87	13,51	102,66	5,324503	0,64	
14		ng	1,3	176,25		89,49			0,096	10,98	418/1	11,04	10,91	101,19	5,324503	0,51	
15									0,202	23,03	419/2	22,8	23,25	98,06	5,324503	1,08	
16			0,2546	ng MeHg	50	ul próbki			0,060	6,96	425/4	6,87	7,04	97,59	5,324503	0,32	
17			x		4020	ul KOH			0,165	18,81	12T	19,1	18,51	103,19	5,324503	0,88	
18									0,021	2,48	5W	2,43	2,52	96,43	5,324503	0,11	
19			20,46726	ng	x				0,055	6,39	4R	6,44	6,33	101,74	5,324503	0,29	
20		masa próbki	15,1	mg	1	10+5+45s											
21																	
22		stężenie MeHg	1,36	SD dla ppm													
23			1,355	0,0057	MeHg	0,004193											
24																	
25																	

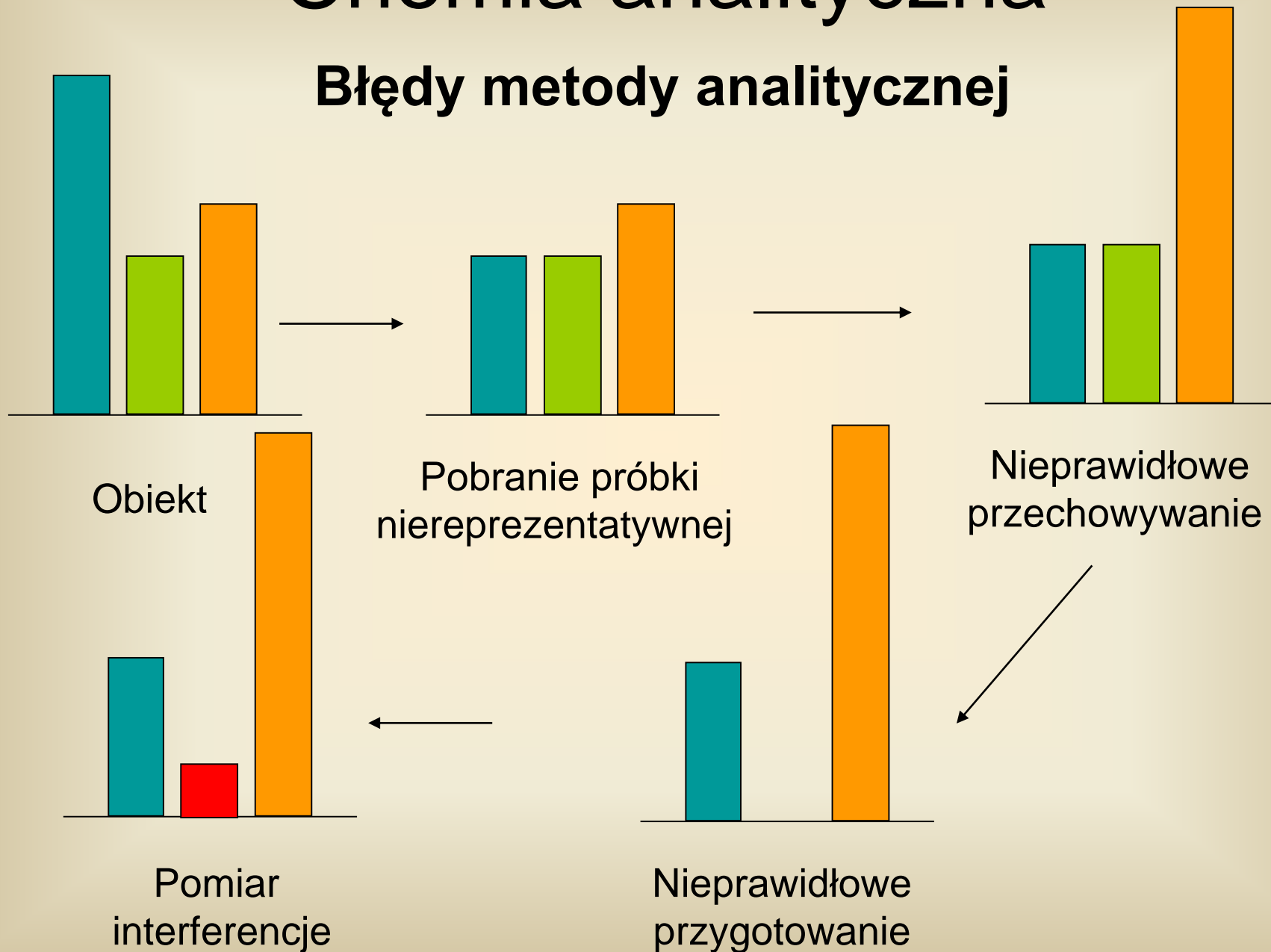
Arkusz1 / Arkusz2 / Arkusz3

Gotowy

Start 3 Microsoft Office ... MPP_1b agh sylabus - Szuka... Orły Microsoft Excel - ... PL 16:02

Chemia analityczna

Błędy metody analitycznej



POMIAR ANALITYCZNY

- 1) pomiar na podstawie reakcji chemicznych
- 2) pomiar na podstawie oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego
- 3) pomiar na podstawie reakcji elektrochemicznych
- 4) pomiar na podstawie procesów termicznych
- 5) pomiar oparty na zjawiskach zachodzących na granicy faz.

METODY POMIARU ANALITYCZNEGO

- a) metody chemiczne i metody fizyczne
- b) metody klasyczne i metody instrumentalne
- c) metody bezwzględne (absolutne) i metody porównawcze (względne)

METODY BEZWZGLĘDNE nie wymagają wzorcowania i z reguły oparte są na reakcjach chemicznych przebiegających całkowicie i zgodnie ze znaną stechiometrią.

Metoda	Wielkość mierzona
Grawimetria	masa produktów reakcji strącania (ważenie)
Miareczkowanie	objętość titranta
Gazometria	objętość gazu
Kulometria	ładunek
Elektrogravimetria	masa substancji wydzielonej na elektrodzie (ważenie)
Termograwimetria	ubytek masy

METODY PORÓWNAWCZE (WZGLĘDNE)
wymagają kalibracji względem znanych wzorców

$$Y = f(c)$$

Y – wielkość mierzona

c – stężenie analitu

Podział metod analitycznych

Obserwowane zjawisko	Metoda
<p style="text-align: center;"><i>Chemiczne</i></p> <p>Reakcje strącania osadów Reakcje zobojętniania Reakcje kompleksowania Reakcje utleniania-redukcji</p>	<p>metody wagowe (grawimetria), miareczkowanie strąceniowe miareczkowanie alkacymetryczne miareczkowanie kompleksometryczne miareczkowanie redoksometryczne</p>
<p style="text-align: center;"><i>Fizykochemiczne</i></p> <p>Elektrolityczne wydzielanie Potencjał elektrody wskaźnikowej Przewodnictwo roztworów Przepływ prądu między elektrodami</p>	<p>elektroliza (elektrograwimetria), miareczkowanie kulometryczne miareczkowanie potencjometryczne, pehametria miareczkowanie konduktometryczne, miareczkowanie oscylometryczne polarografia, voltamperometria, miareczkowanie amperometryczne</p>
<p style="text-align: center;"><i>Fizyczne</i></p> <p>Absorpcja promieniowanie Emisja promieniowania Promieniowanie wtórne (wywołane napromieniowaniem) Rozproszenie promieniowania Skręcanie płaszczyzny polaryzacji światła Załamanie światła Przemiany jądrowe (promieniowanie α, β, γ) Współdziałanie pola magnetycznego z jonami lub fragmentami atomu</p>	<p>spektrofotometria absorpcyjna w nadfiolecie, w świetle widzialnym i w podczerwieni, turbidymetria, absorpcyjna spektrometria atomowa, absorpcyjna spektrometria rentgenowska spektrometria emisyjna, fotometria płomieniowa fluorymetria, metoda fluorescencji rentgenowskiej, spektrometria ramanowska nefelometria, metoda dyfrakcji promieni rentgenowskich polarymetria refraktometria, interferometria radiometria, metoda rozcieńczenia izotopowego, analiza aktywacyjna spektrometria masowa, spektrometria magnetycznego rezonansu jądrowego i spektrometria paramagnetycznego rezonansu elektronowego</p>

Funkcja:

$Y = m \cdot c$ gdzie m – współczynnik proporcjonalności
wyznaczony w procesie kalibracji

Metody pomiarów względnych

- a) metoda krzywej kalibracji (metoda kalibracji),
- b) metoda dodawania wzorca
- c) metoda wzorca wewnętrznego

METODA KRZYWEJ KALIBRACYJNEJ

$$Y = mc + b$$

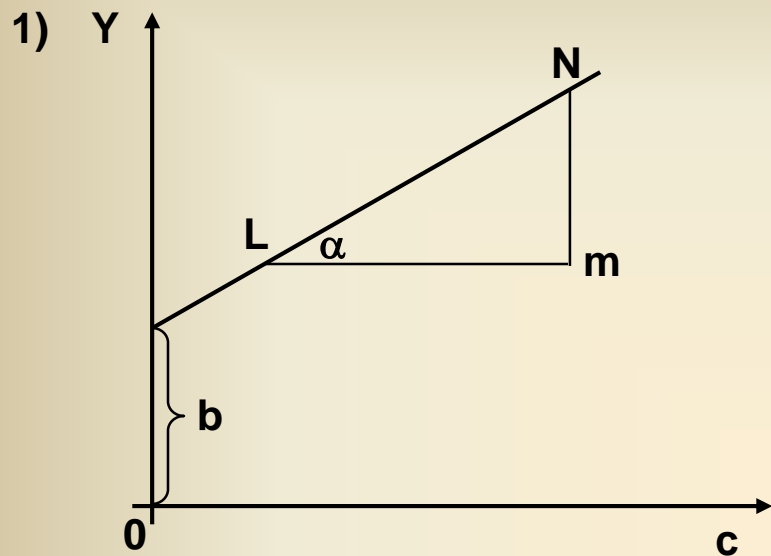
Y – wielkość mierzona

c – stężenie analitu

m – współczynnik proporcjonalności

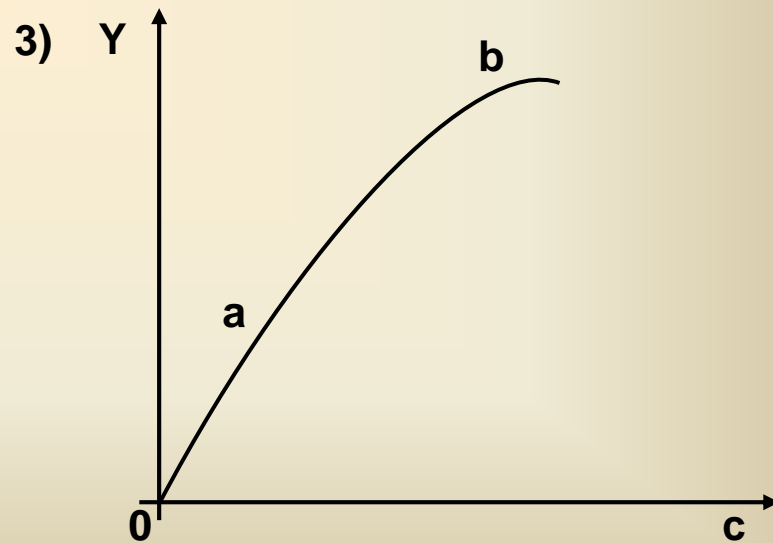
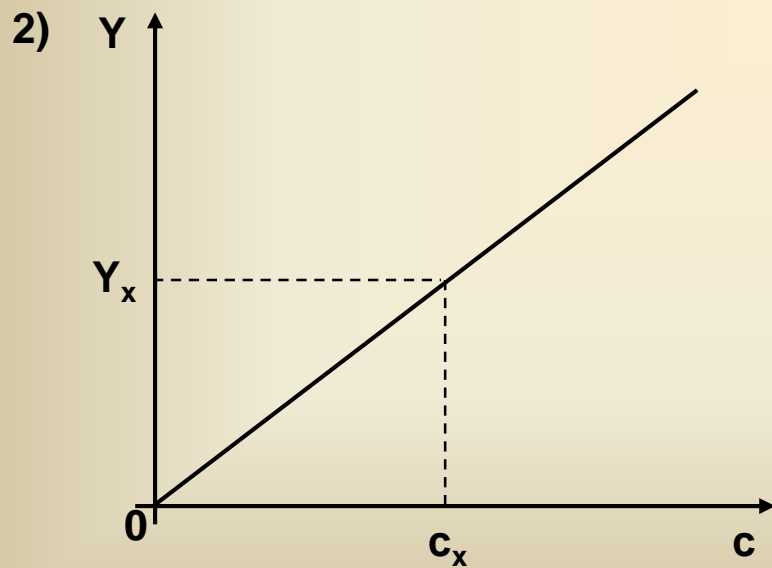
b – wartość stała (wartość eksp. ślepej próby)

METODA KRZYWEJ KALIBRACYJNEJ

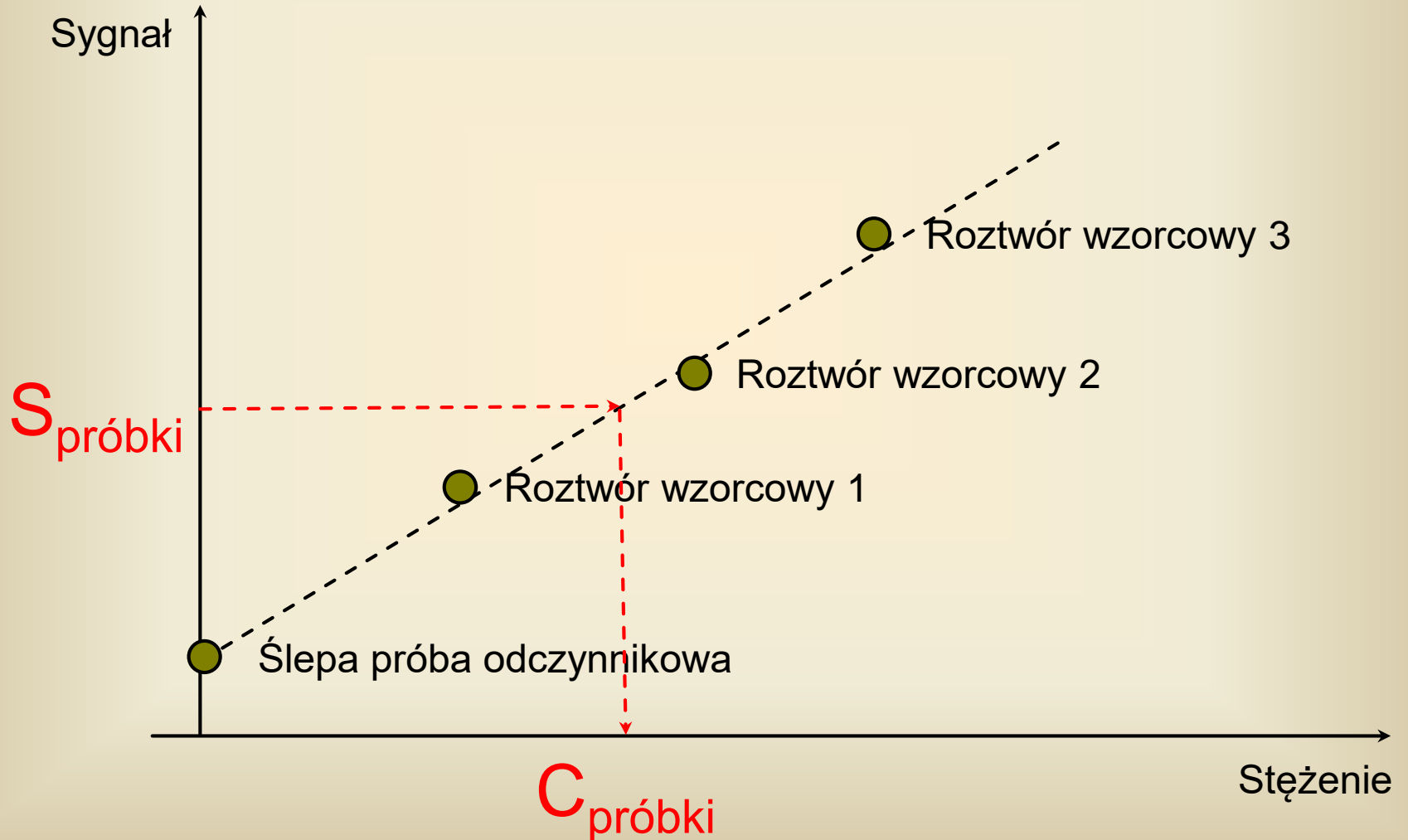


$$m = \frac{MN}{LM} = \operatorname{tg} \alpha$$

m – określa czułość metody

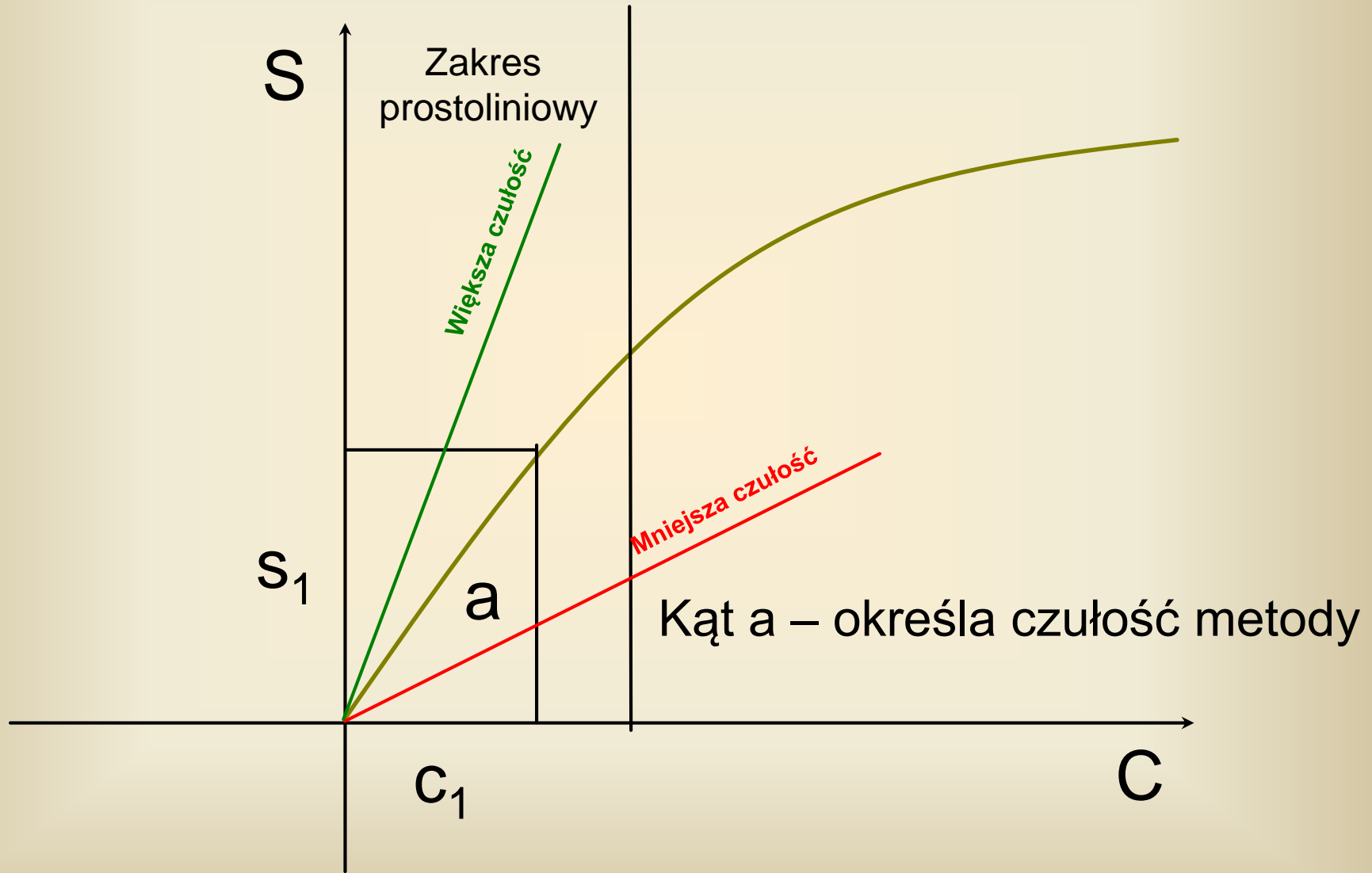


Metoda prostej/krzywej kalibracyjnej



Metoda dodatku wzorca

Metoda prostej kalibracyjnej



METODA DODATKU WZORCA:

- a) pomiar Y dla próbki analizowanej,
- b) dodatek wzorca (znana ilość substancji oznaczanej),
- c) pomiar Y po dodatku wzorca.

Warunki zastosowania:

- 1) Y od c przebieg prostoliniowy
- 2) $m = \text{const.}$ $Y = mc + b$
- 3) $b = 0$

A) Pojedynczy dodatek wzorca

$$Y_0 = m \cdot c$$

$$Y_i = m \cdot (c + c_s)$$

$$m = \frac{Y_0}{c}$$

$$Y_i = \frac{Y_0}{c} \cdot (c + c_s)$$

⇓

$$c = \frac{Y_0 \cdot c_s}{Y_i - Y_0}$$

(rys.1)

Y_0 - pomiar dla próbki

Y_i - pomiar po dodaniu wzorca

c - stężenie analitu

c_s - stężenie wzorca

Jeżeli wynikiem dodatku wzorca jest znacząca zmiana objętości próbki (np. bez użycia mikropipet Eppendorfa) należy uwzględnić tę zmianę i skorygować stężenie mnożąc przez współczynnik zmiany objętości.

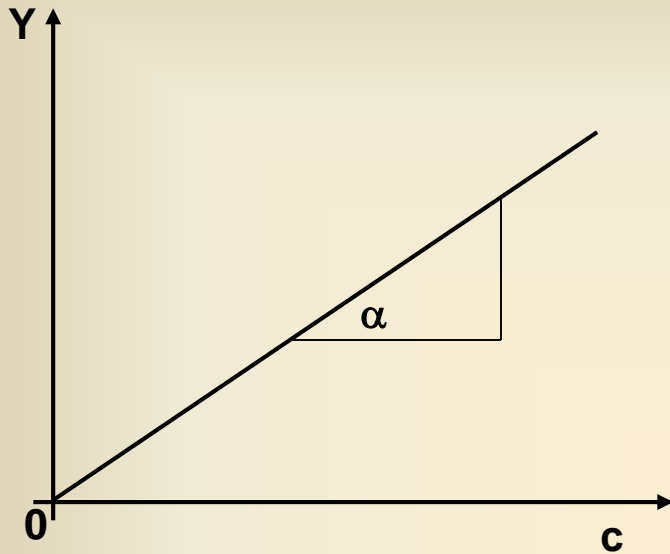
$$c \cdot \frac{V}{V + v}$$

V – objętość pierwotna

v – objętość wzorca

$$c = \frac{Y_0 c_s (V + v)}{Y_i (V + v) - Y_0 V}$$

Wielokrotny dodatek wzorca



$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{Y_0}{c}$$

$$c = \frac{Y_0}{\operatorname{tg} \alpha}$$

c_s – stęż. wzorca

c – stęż. analitu

Liniowa zależność ΔY od c_s

$$c = \frac{Y_0 \cdot c_s}{Y_i - Y_0} \Rightarrow c = \frac{Y_0 \cdot c_s}{\Delta Y} \quad \Delta Y = Y_i - Y_0$$

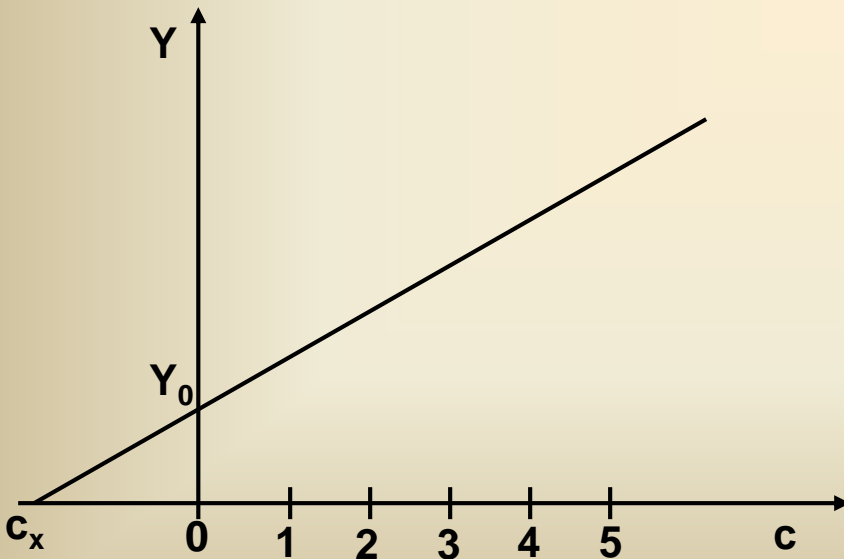
$$\Delta Y = \frac{Y_0}{c} c_s$$

$n = 1, 2, 3, \dots$

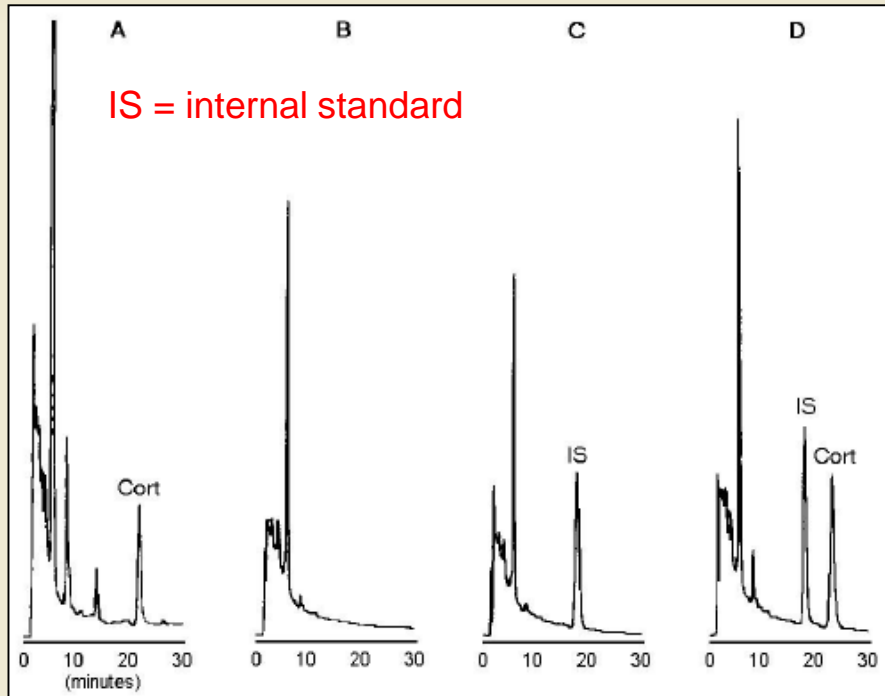
kolejne dodatki wzorca

$$c = \frac{Y_0 c_{sn}}{Y_n - Y_0} \Rightarrow Y_n = \frac{Y_0}{c} \cdot c_{sn} + Y_0$$

dla $Y_n = 0 \quad c = c_x$



Dodawanie wzorca wewnętrznego



Cel zastosowania

Błędy dozowanie
Straty (ekstrakcja)
Rozpuszczanie w ul

Wzorzec wewnętrzny:

- własności max. zbliżone do analitu (izotop)
- brak w próbce
- trwałość
- ilość porównywalna z analitem w próbce

$$\frac{m_{\text{próbka}}}{m_{\text{wzorzec}}} = f \frac{h_{\text{próbka}}}{h_{\text{wzorzec}}}$$

Metody znormalizowane

Stosowane do oceny surowców i produktów o ściśle ustalonych umownych warunkach wykonania. Ustalony jest sposób, czas, temperatura itp.

Metody ujęte w normach w Polsce – Polski Komitet Normalizacji (obecnie Polski Komitet Miar i Wag)

Międzynarodowa Organizacja Normalizacji (Int. Standards Organisation)

**W USA NIST (National Institute of Standards and Technologies
dawniej National Bureau of Standard NBO)**

RM - MATERIAŁY ODNIESIENIA (ang. reference materials RM)

przygotowywane przez uznane narodowe i międzynarodowe organizacje
np. NBO (dawniej - National Bureau of Standards)
obecnie NIST - Natl. Inst. of Standards & Technologies

w Europie - Community Bureau of Reference (CBR)

CRM - certified reference materials

SRM - standard reference materials

-
- a) materiały środowiskowe (gleba, woda, rośliny),
 - b) żywność i rolnictwo
 - c) materiały biomedyczne
 - d) produkty przemysłowe (stale, stopy żelazne, cement)
 - e) materiały geologiczne i surowce.

Dziękuję za uwagę