

BADANIE I ELIMINACJA EFEKTÓW INTERFERENCYJNYCH Z ZASTOSOWANIEM INNOWACYJNYCH METOD KALIBRACYJNYCH

Współcześnie ze względu na coraz większe zapotrzebowanie ze strony środowiska gospodarczego w laboratoriach analitycznych wykonuje się wiele analiz chemicznych. Pomimo rosnących wymogów akredytacyjnych i prawnych związanych z jakością wyników analitycznych odnoszących się do kontroli dokładności szacuje się, że nawet kilkadziesiąt procent wyników odbiega znacznie od wartości oczekiwanej. Taka sytuacja prowadzi do niewątpliwych strat ekonomicznych ze względu na konieczność ponownego wykonania analiz, jak również stwarza zagrożenie dla zdrowia i środowiska. Z tego względu zasadne wydaje się zastosowanie w toku procedury analitycznej takich modyfikacji, które umożliwią skuteczne sprawdzenie występowania błędów systematycznych w badanym układzie analitycznym, eliminację tych błędów oraz uzyskanie możliwie jak najbardziej dokładnego wyniku analitycznego wraz z oceną tej dokładności.

Niniejszy wykład dotyczy opracowania kilku nowych metod kalibracyjnych dających możliwość skutecznego zbadania i eliminacji efektów interferencyjnych, a w konsekwencji otrzymania wyników o zwiększonej dokładności. Rozważania teoretyczne i modelowe zostały potwierdzone eksperymentalnie najczęściej z wykorzystaniem analizy przepływowej.

Dla zintegrowanej metody kalibracyjnej (ICM) - łączącej cechy zarówno metody serii wzorców (SSM) jak i metody dodatków wzorca (SAM) - wyznaczono błędy przypadkowe oraz zastosowano ją do oznaczenia selenu w próbkach napojów i wód termalnych techniką atomowej spektrometrii fluorescencyjnej z generowaniem wodorków z zastosowaniem multikomutacyjnego systemu przepływowego. Otrzymano wyniki o dobrej dokładności z pełną kompensacją występującego ujemnego efektu multiplikatywnego spowodowanego obecnością miedzi. W badaniach dotyczących uogólnionej strategii kalibracyjnej (GCS) stworzono matematyczny model określający wpływ różnych błędów systematycznych na wartości otrzymywanych stężeń pozornych oraz zbudowano układ oparty na działaniu mikropomp pulsacyjnych, który zastosowano do oznaczania wapnia techniką płomieniowej atomowej spektrometrii absorpcyjnej w próbkach żywności. Przeprowadzono diagnozę występowania błędów systematycznych związanych z niekontrolowanym wpływem matrycy badanej próbki na sygnał analityczny. W następnym podejściu strategię GCS zaadaptowano do kalibracji w analizie dwuskładnikowej z możliwością eliminacji wzajemnych wpływów obu składników na wyniki analizy. Opracowano matematyczny model umożliwiający obserwację zmian dokładności uzyskanych oszacowań, a metodę przetestowano na przykładzie jednoczesnego oznaczania paracetamolu i kofeiny w próbkach farmaceutycznych z detekcją spektrometryczną z użyciem układu działającego na zasadzie techniki sekwencyjno-wstrzykowej. W dalszej kolejności opracowano chemiczną wersję metody dodatków wzorca punktu H (C-HPSAM), w której do różnicowania warunków pomiarowych zastosowano zmiany pH środowiska próbki. Metoda C-HPSAM została sprawdzona na przykładzie oznaczania kwasu askorbinowego w próbkach soków i napojów z wykorzystaniem układu sekwencyjnego typu lab-on-valve oraz w spektrofotometrycznym oznaczeniu kwasowości w winach techniką przepływową. Uzyskano wyniki analityczne wolne od wpływu nieznanymi składnikami matrycy próbki wywołujących efekt addytywny. Dokonano również połączenia metod ICM i HPSAM w pojedynczą procedurę kalibracyjną, w wyniku czego stworzono możliwość eliminacji efektów multiplikatywnych i addytywnych wraz z ich rozróżnieniem i oceną. Podejście ICM/HPSAM zostało poddane doświadczalnej weryfikacji w spektrofotometrycznym oznaczeniu wapnia w obecności magnezu w próbkach wód.

Opracowane metody kalibracyjne są stosunkowo koncepcyjnie proste i analitycznie skuteczne, co stwarza szansę zastosowania ich w rutynowej analizie chemicznej.