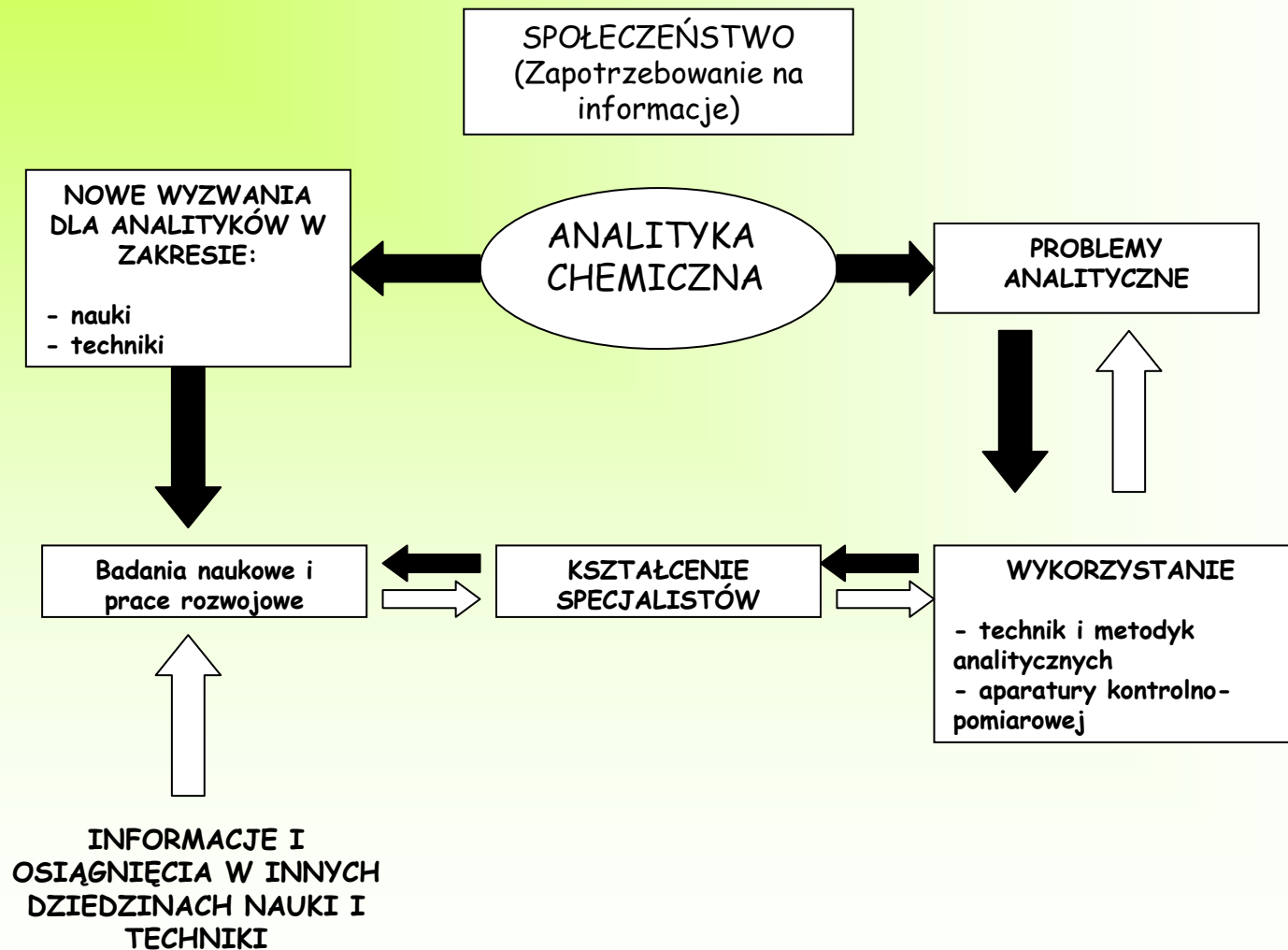


# Przygotowanie próbek do analizy - klucz do sukcesu analitycznego

Jacek Namieśnik  
Katedra Chemii Analitycznej  
Wydział Chemiczny  
Politechnika Gdańska  
058- 347- 10-10  
058- 347 -21-10

E-mail: [chemanal@pg.gda.pl](mailto:chemanal@pg.gda.pl)

# PRACA ANALITYKÓW - ODPOWIEDŹ NA ZAPOTRZEBOWANIE SPOŁECZNE



## ZAPOTRZEBOWANIE NA INFORMACJE ANALITYCZNE

Wyniki analizy reprezentatywnych próbek  
powinny być źródłem informacji  
niezbędnych do:

- Określenia stanu (jakości) badanego obiektu materialnego,
- Potwierdzenia postawionej hipotezy badawczej,
- Podjęcia właściwej decyzji (administracyjnej, gospodarczej i prawnej),
- Podniesienia poziomu świadomości społeczeństwa.

## FAŁSZYWE PODEJŚCIE

**POSIADANIE DOBREGO SPRZĘTU TO NIE  
JEST WARUNEK WYSTARCZAJĄCY DO  
UZYSKANIA WIARYGODNEGO I  
MARODAJNEGO WYNIKU  
ANALITYCZNEGO.**

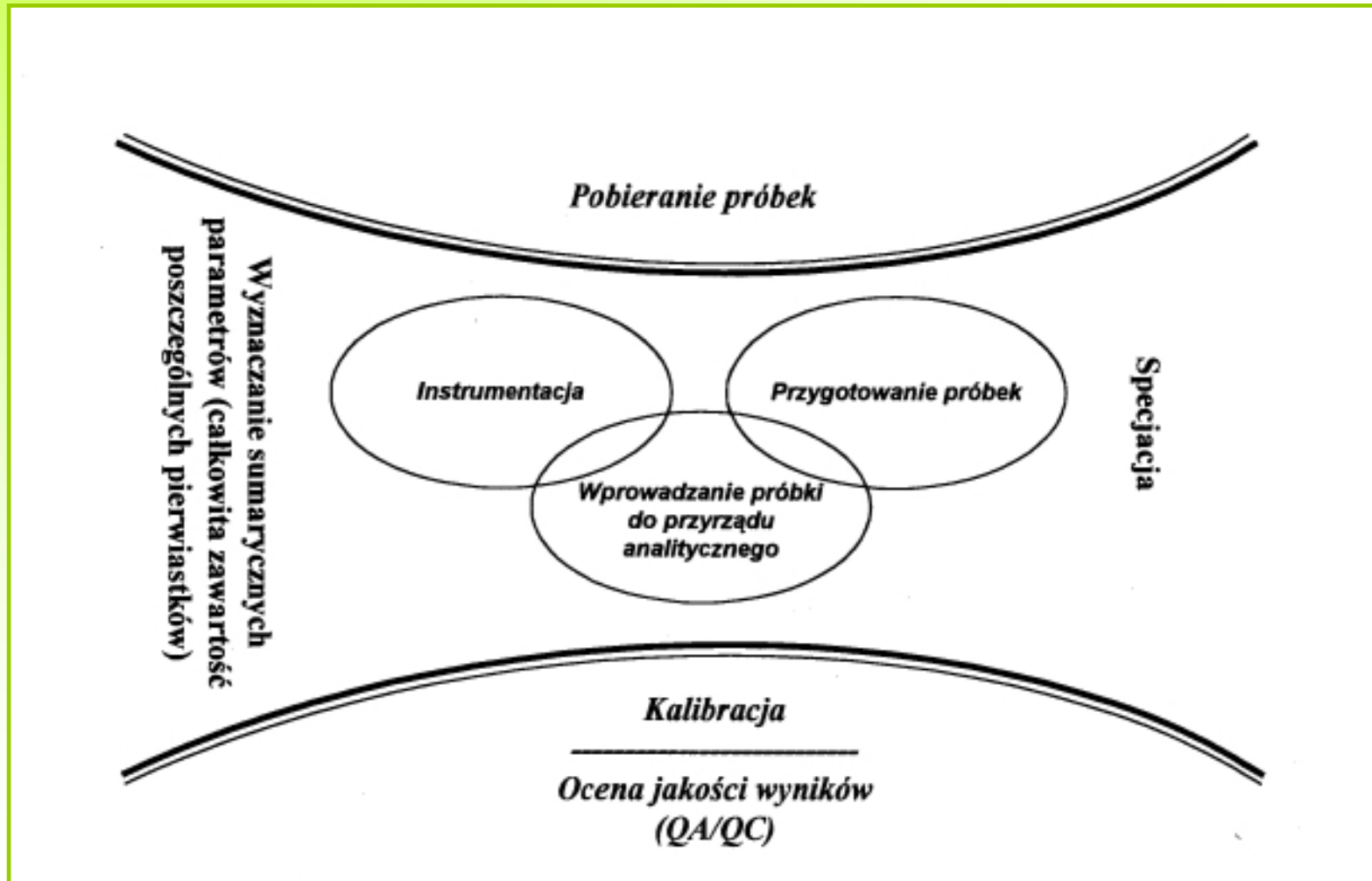
**PRZYRZĄD ANALITYCZNY NIE MOŻE BYĆ  
TRAKTOWANY JAKO „CZARNA  
SKRZYNKA”(ang. *Black Box*).**

# PRZYGOTOWANIE PRÓBEK

Operacje wykonywane *in situ* i/lub w laboratorium w wyniku, których PRÓBKA DO ANALIZY charakteryzuje się odpowiednimi parametrami ze względu na:

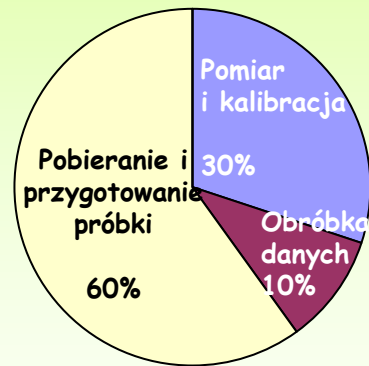
- Wielkość (masa)
- Stan skupienia
- Zakres stężeń analitów
- Obecność interferentów

# WRAŻLIWE ELEMENTY („WĄSKIE GARDŁA”) PROCESU ANALITYCZNEGO.

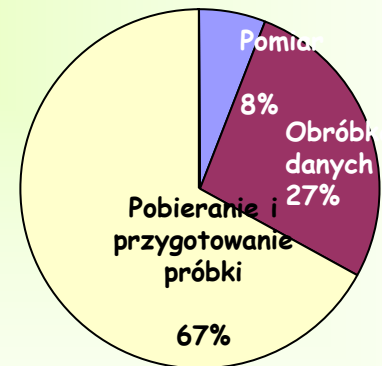


# UDZIAŁ ETAPU PRZYGOTOWANIA PRÓBEK DO ANALIZY W BUDŻECIE NIEPEWNOŚCI I CZASIE ANALIZY

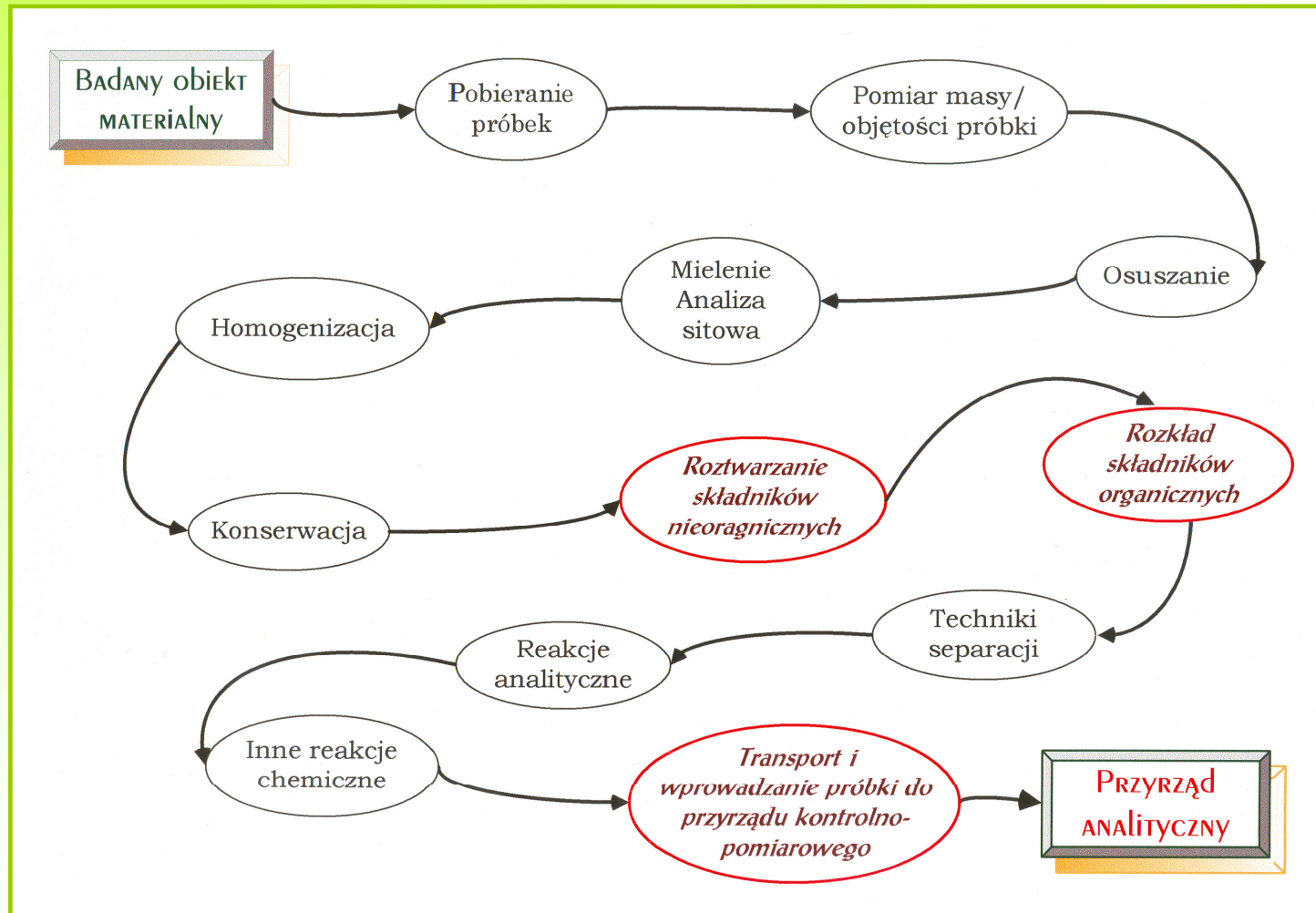
## Źródła błędów



## Czas wykonania analizy

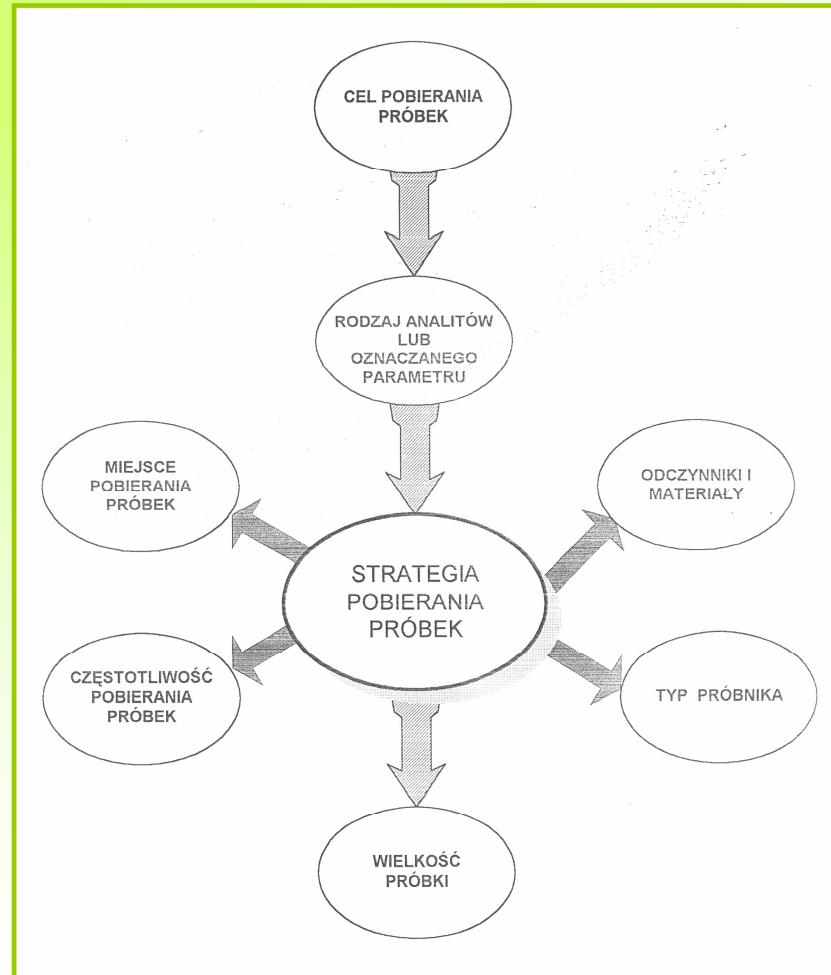


# TYPOWE OPERACJE WCHODZĄCE W SKŁAD PRZYGOTOWANIA PÓBEK PRZED ETAPEM OZNACZANIA SKŁADNIKÓW NIEORGANICZNYCH





# ELEMENTY STRATEGII POBIERANIA PRÓBEK DO ANALIZY



G. Capadoglio, Sampling techniques for sea water and sediments.  
W: Marine Chemistry (ed. A. Gianguzza et al), Academic Kluwer Publ., 1997, 115-130

# TYPOWE OPERACJE I CZYNNOCI WCHODZĄCE W SKŁAD ETAPU PRZYGOTOWANIA PRÓBEK DO ANALIZY

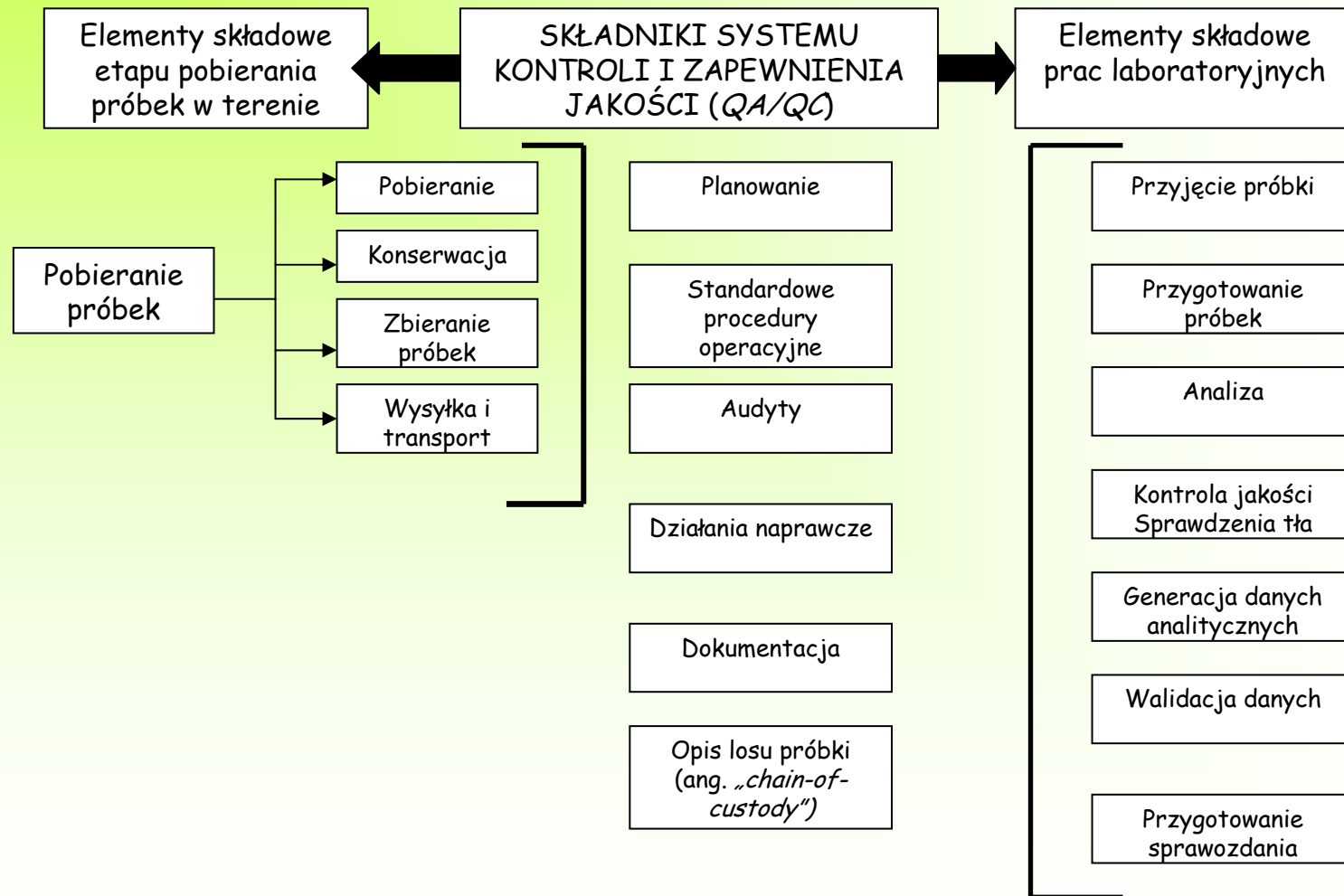
Operacje i czynności	Typy próbek		
	Próbki gazowe	Próbki ciekłe	Próbki stałe
<b>Konwersja chemiczna (derywatywacja)</b>			
- Odpylanie	+		
- Osuszanie	+		
- Usuwanie składników przeszkadzających (np. odtlenianie)			
- Usuwanie zawiesiny	+	+	
- Konserwacja		+	
- Derywatywacja (konwersja chemiczna)		+	
- Izolacja i/ lub wzbogacanie agalitu	+	+	+
- Transport	+	+	+
<b>Konwersja chemiczna (derywatywacja)</b>			
- Osuszanie		+	+
- Rozdrabnianie			+
- Homogenizacja i mieszanie	+	+	+
- Konserwacja		+	+
- Analiza sitowa			+
- Rozkład (mineralizacja)		+	+
- Izolacja i/ lub wzbogacanie	+	+	+
- Derywatywacja (konwersja chemiczna)	+	+	+
- Uwalnianie analitów (ekstrakcja)	+	+	+
- Oczyszczanie mediów i usuwanie składników przeszkadzających	+	+	+
- Frakcjonowanie i dzielenie próbek	+	+	+
- Kalibracja i sprawdzanie rzetelności przyrządów pomiarowych i metodyk analitycznych	+	+	+
- Wprowadzanie próbki do przyrządu pomiarowego	+	+	+

# GŁÓWNE ELEMENTY SKŁADOWE DOKUMENTACJI ETAPU POBIERANIA PRÓBEK ŚRODOWISKOWYCH

Charakterystyka etapu pobierania próbek	Etykietyki próbek	Opis losu próbki (ang. „ <i>chain-of-custody</i> ”)
Matryca próbki Techniki pobierania próbek Sekwencja pobierania próbek Rodzaj używanych próbników Numery identyfikacyjne Rodzaj stosowanego konserwanta Parametry oznaczane w trakcie analizy Parametry próbki określone w trakcie pobierania próbki: <i>(temperatura, pH, przewodnictwo elektryczne, etc.)</i> Dane o sposobie kalibracji przyrządów używanych w terenie Przewoźnik i sposób dostarczenia próbki do laboratorium Wewnętrzna temperatura chłodzonych pojemników <i>(na etapie pobierania i transportu)</i>	Nazwa próbnika Data pobrania próbki Czas pobrania próbki Numer próbki Umieszczenie punktu pobierania próbki Typ próbki Anality Sposób konserwacji	Numer próbki Data pobrania próbki Czas pobierania próbki Typ próbki Sposób identyfikacji próbki Numer pojemnika na próbnik (próbkę) Anality Podpis próbkobiorcy

S.S. Prasad *TrAc*, 13, 157 (1994)

# KONTROLA JAKOŚCI WYNIKÓW POMIARÓW ANALITYCZNYCH



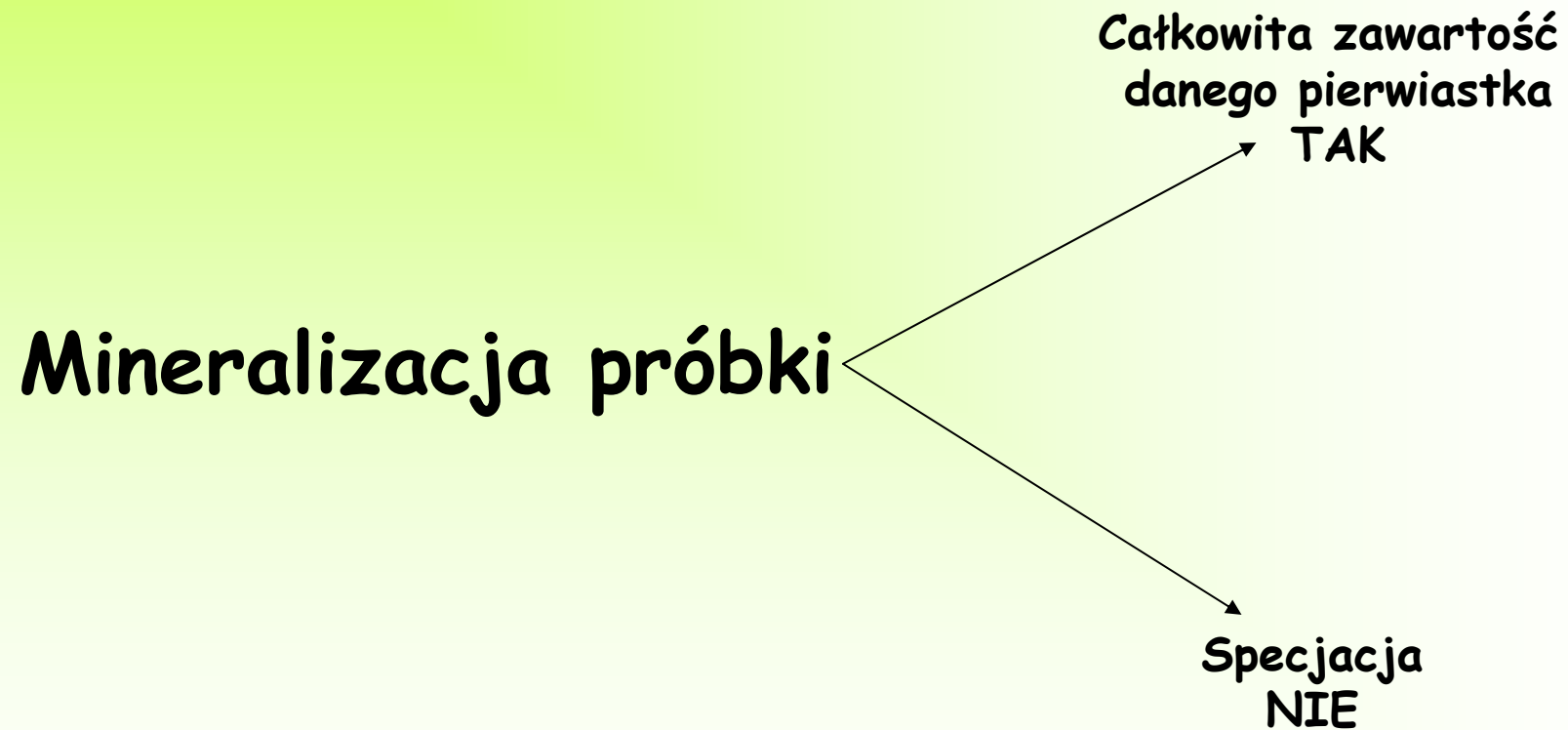
# SPOSÓB PRZYGOTOWANIA PRÓBK Uzyskiwana informacja analityczna

Często występuje brak świadomości, że:

Decyzja o sposobie przygotowania próbki determinuje rodzaj uzyskiwanej informacji analitycznej.

Późniejszy proces myślowy już tego nie zmieni.

## PRZYKŁAD I



## PRZYKŁAD II

Oznaczanie średniolotnych zanieczyszczeń organicznych (WWA, PCB ...) w powietrzu

Fizyczna analityka specjacyjna zawartość tych samych analitów w:

- fazie gazowej
- fazie skondensowanej (zawiesinie)

UKŁAD PRÓBNIKÓW:  
DENUDER + FILTR  
FILTR + RURKA SORPCYJNA

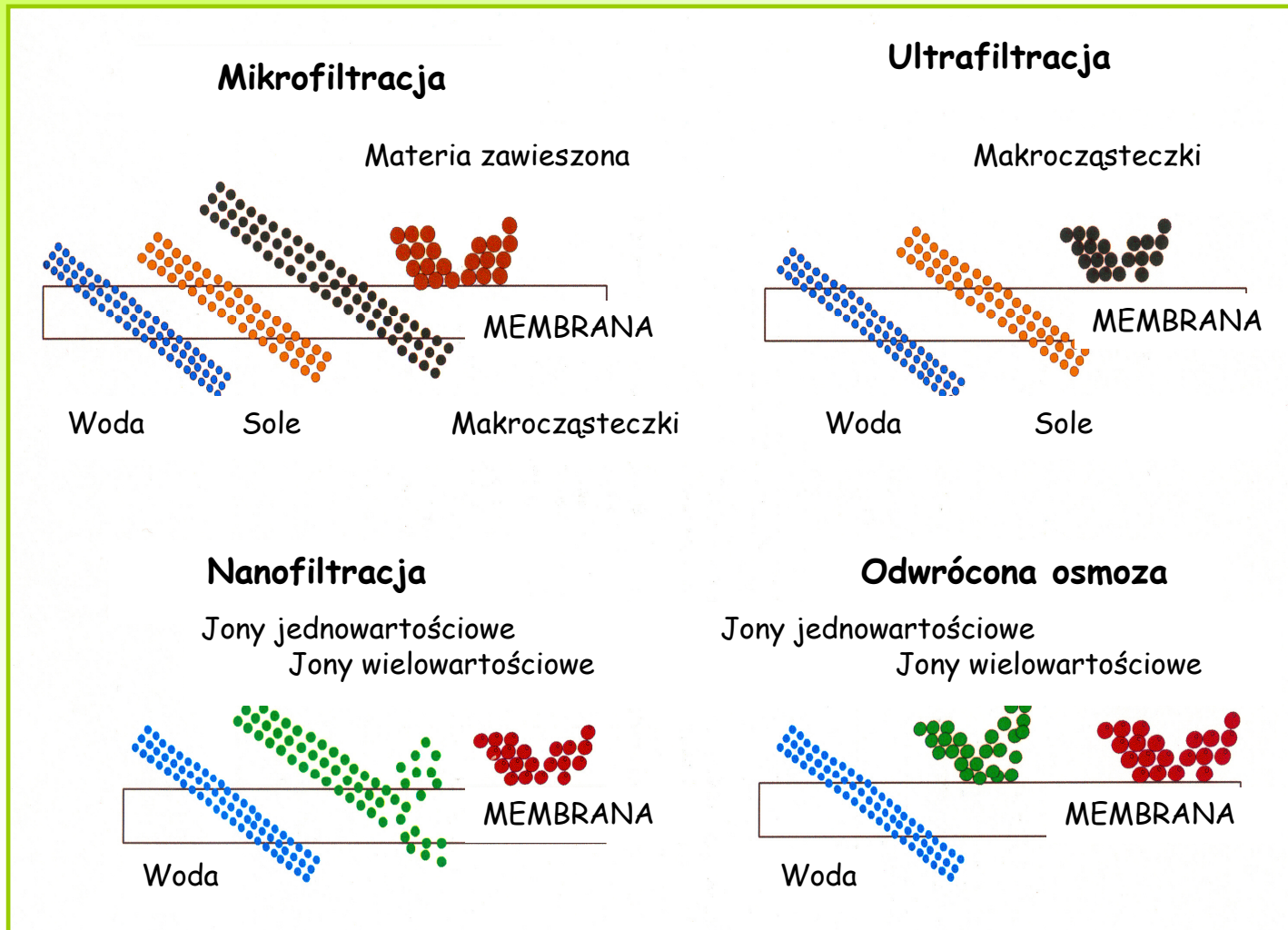
PRZYKŁAD III  
OZNACZANIE BIODOSTĘPNOŚCI METALI  
W ŚRODOWISKU GLEBOWYM

Możliwość przeprowadzenia chemicznej  
analizy specjacyjnej (grupowej)

Mineralizacja próbki	NIE
Ekstrakcja sekencyjna	TAK



# WYKORZYSTANIE TECHNIK MEMBRANOWYCH NA ETAPIE PRZYGOTOWANIA PRÓBEK CIEKŁYCH



## Klasyfikacja technik filtracyjnych w zależności od rozmiaru oddzielanych cząstek i zakresu stosowanych ciśnień

Technika filtracyjna	Zakres rozmiarów oddzielanych cząstek [nm]	Różnica ciśnień [MPa]
mikrofiltracja	10,3÷10,5	< 0,2
ultrafiltracja	1,0÷10,3	0,2÷1
nanofiltracja	~ 1,0	~ 1
odwrócona osmoza	0,1÷1,0	> 1

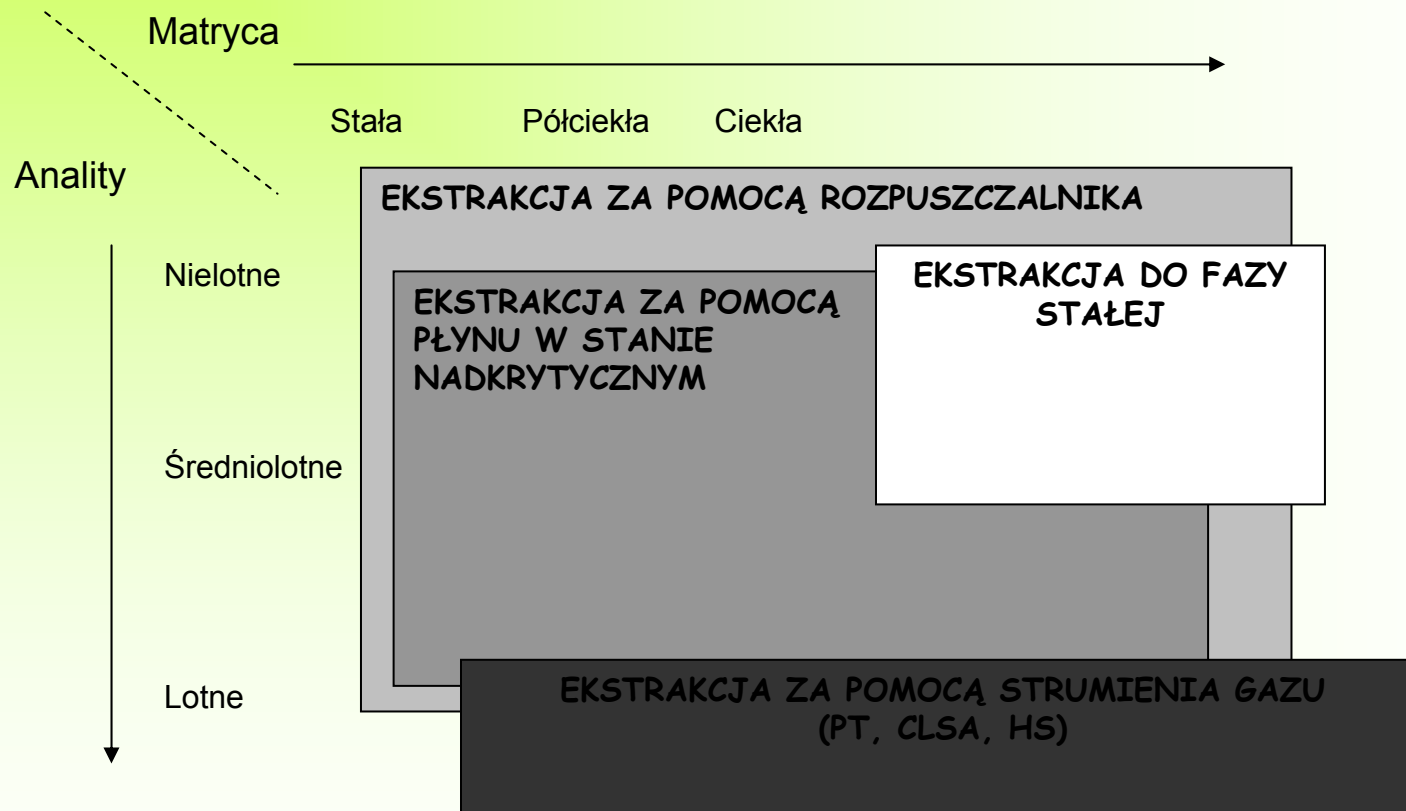
# Podstawowe informacje dotyczące różnych typów technik membranowych

Technika	Rodzaj (typ) membrany	Zasada działania	SIŁA NAPĘDOWA procesu ekstrakcji	Stosowane techniki oznaczeń końcowych analitów w próbkach uzyskanych ekstraktów
Filtracja	porowata	efekt sitowania	różnica ciśnienia	LC
Dializa	porowata	efekt sitowania	różnica stężenia	LC
Elektrodializa	porowata	efekt sitowania, efekt ładunku	różnica potencjału	CE
Ekstrakcja membranowa	nieporowata	różnica we współczynniku podziału	różnica stężenia	LC, GC, CE

# TECHNIKI MEMBRANOWE W ANALITYCE PRÓBEK CIEKŁYCH

Akronim	Nazwa techniki	Typ membrany	Kombinacja stosowanych faz Donor/membrana/akceptor
SLM	Ekstrakcja z wykorzystaniem unieruchomionych membran ciekłych	Nieporowata	Wodna/organiczna/wodna
MMLLE	Ekstrakcja z wykorzystaniem mikroporowatej membrany w układzie ciecz-ciecz	Nieporowata (mikroporowata)	Wodna/organiczna/organiczna Organiczna/organiczna/wodna
PME MASE	Ekstrakcja z wykorzystaniem membran polimerowych	Nieporowata	Wodna/polimer/wodna; organicz-na/polimer/wodna; wodna/polimer/organiczna
MESI	Ekstrakcja membranowa w połączeniu z ekstrakcją do fazy stałej	Nieporowata	Gazowa/polimer/gazowa; ciekła/polimer/gazowa

# PRZYGOTOWANIE PRÓBEK DO ANALIZY CHROMATOGRAFICZNEJ



## NOWE WYZWANIA

Upowszechnianie zasad ROZWOJU  
ZRÓWNOWAŻONEGO pociąga za sobą  
konieczność:

Wprowadzenia do laboratoriów analitycznych  
ZASAD (12) ZIELONEJ CHEMII

Można, więc mówić o ZIELONEJ CHEMII  
ANALITYCZNEJ

# NOWE ROZWIĄZANIA METODYCZNE W ZAKRESIE PRZYGOTOWANIA PRÓBEK

Wykorzystanie promieniowania mikrofalowego

Wykorzystanie płynów w stanie  
nadkrytycznym

Zastosowanie promieniowania UV

Zastosowanie wody w stanie podkrytycznym

Wykorzystanie immunosorbentów

Wykorzystanie sorbentów z nadrukiem  
molekularnym

# NOWE TECHNIKI EKSTRAKCYJ ANAŁITÓW

AKRONIM	TERMIN ANGLOJĘZYCZNY	TERMIN POLSKOJĘZYCZNY
MISPE	Molecularly Imprinted Solis Phase Extraction	Ekstrakcja do fazy stałej z wykorzystaniem sorbentów z nadrukiem molekularnym
IE	Immuno-SPE	Ekstrakcja do fazy stałej z wykorzystaniem immunosorbentów
MAE	Microwave Assisted Extraction	Ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika wspomagane promieniowaniem mikrofalowym
PLE	Pressurized Liquid Extraction	Przyspieszona ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika
ASE	Accelerated Solvent Extraction	
MPLE	Medium Pressure Liquid Extraction	Ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika przy podwyższonym ciśnieniu
SALE	Supercritical Accelerated Liquid Extraction	Ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika wspomaganego płynem w stanie nadkrytycznym
EFLE	Enhanced Fluidity Liquid Extraction	
MSPD	Matrix Solid Phase Dispersion	Ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika z próbki rozproszonej w fazie stałej



# PORÓWNANIE TECHNIK EKSTRAKCYJNYCH ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNIKA

TECHNIKA EKSTRAKCYJNA	ILOŚĆ ZUŻYWANEGO ROZPUSZCZALNIKA, CM <sup>3</sup>	PRZECIĘTNY CZAS TRWANIA PROCESU EKSTRAKCYJNEGO
Ekstrakcja w aparacie Soxhleta	200-500	4-48 h
Ekstrakcja w zautomatyzowanym aparacie Soxhleta	50-100	1-4 h
Ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika wspomaganego ultradźwiękami	100-300	30 min - 1 h
Ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika wspomaganą promieniowaniem mikrofalowym	25-50	30 min - 1 h
Przyspieszona ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika	15-40	12-18 min
Ekstrakcja za pomocą gazu w stanie nadkrytycznym	8-50	30 min - 2h

# CHEMIA WSPOMAGANA MIKROFALAMI (*Microwave Enhanced Chemistry - MEC*)

1. Osuszanie próbek (*wagosuszarki mikrofalowe*)
2. Szybkie podgrzewanie próbek
3. Utrwalanie próbek materiału biologicznego (*do badań mikroskopowych*)
4. Spopielanie i stapianie próbek (*piece mikrofalowe*)

5. Spopielanie w plaźmie wzbudzonej za pomocą promieniowania mikrofalowego
6. Ekstrakcja i wzbogacanie analitów (*Microwave Assisted Extraction - MAE*)
7. Wzbudzanie próbek w plaźmie indukowanej za pomocą promieniowania mikrofalowego (*Microwave Induced Plasma - MIP*)
8. Stymulacja reakcji chemicznych w wyniku:
  - Specyficznych oddziaływań nietermicznych
  - Dostarczenia do medium reakcyjnego strumienia energii o wysokiej gęstości
  - Oddziaływań katalitycznych składników próbki z powierzchniami dielektrycznymi

# OPERACJE WCHODZĄCE W SKŁAD ETAPU PRZYGOTOWANIA PRÓBEK MATERIAŁU ROŚLINNEGO DO ANALIZY CHROMATOGRAFICZNEJ

Lp.	Operacje analityczne	Cel analityczny	Dodatkowe uwagi
1.	Transport. Przygotowanie materiału		
2.	Wstępne mycie za pomocą wody, roztworów kwaśnych lub roztworów czynników kompleksujących	Usunięcie zanieczyszczeń powierzchniowych	Przeprowadzenie tej operacji uniemożliwia określenie ilości związków zatrzymywanych (zaadsorbowanych) na powierzchni materiału (liście, igliwie)
3.	Suszenie materiału roślinnego	Przygotowanie materiału do rozdrobnienia	
4.	Liofilizacja	Usunięcie wody z badanego materiału	
5.	Rozdrabnianie	Uzyskanie próbki homogenicznej	
6.	Dzielenie próbki	Przygotowanie reprezentatywnej próbki materiału do analizy	
7.	Rozkład (mineralizacja) próbki	Przeprowadzenie składników do roztworu	

8.	<p>Izolacja i/lub wzbogacanie analitów na drodze:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- ucieranie „surowej” próbki z rozpuszczalnikiem</li> <li>- ekstrakcja w aparacie Soxhleta</li> <li>- ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika wspomaganą ultradźwiękami (sonikacja)</li> <li>- ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika wspomaganą promieniem mikrofalowym (MAE)</li> <li>- przyspieszonej ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika (ASE)</li> <li>- ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika przy podwyższonej temperaturze (MPLE)</li> <li>- ekstrakcja za pomocą płynu w stanie nadkrytycznym (SFE)</li> <li>- ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika wspomaganego płynem w stanie nadkrytycznym (SALE, EFLE)</li> <li>- destylacji z parą wodną</li> </ul>	<p>Wymiana matrycy na kompatybilną z fazą ruchomą stosowaną na etapie separacji składników w kolumnie chromatograficznej;</p> <p>Poniesienie stężenia analitu w analizowanej próbce do poziomu powyżej granicy oznaczalności techniki analitycznej,</p> <p>Uproszczenie składu matrycy poprzez możliwie selektywne przeniesienie analitów do matrycy odbierającej zmniejszenie prawdopodobieństwa interferencji na etapie separacji i oznaczeń końcowych</p>	<p>Przykład techniki bezrozpuszczalnikowego przygotowania próbek</p>
9.	Dekantacja	Oddzielanie rozpuszczalnika od cząstek materiału roślinnego	Szczególnie istotna w przypadku ucierania próbki z rozpuszczalnikiem
10.	Odwirowywanie	Rozdzielanie faz ekstraktu	
11.	Konwersja chemiczna (derywatywacja, upochodnianie) analitów	Przeprowadzenie analitów w pochodne o właściwościach umożliwiających ich łatwe oznaczenie:	
12.	Osuszanie ekstraktu	<p>Usunięcie wody, która może przeszkadzać na etapie analizy chromatograficznej na skutek:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- zmiany czasów retencji analitów w wyniku zmiany polarności fazy stacjonarnej wywołanej osadzeniem się na jej powierzchni cienkiego filmu wody,</li> <li>- niekorzystnego wpływu pary wodnej na funkcjonowanie niektórych detektorów chromatograficznych,</li> <li>- skrócenie czasu życia kolumn chromatograficznych</li> <li>- zatrzymania przepływu strumienia gazu nośnego jako wyniku zalania kolumny</li> </ul>	<p>Etap osuszania można zrealizować poprzez:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- przepuszczanie ekstraktu przez kolumnę ze środkiem suszącym</li> <li>- dodanie środka suszącego (np. bezwodny <math>\text{Na}_2\text{SO}_4</math>) do ekstraktu</li> </ul>

13.	Odparowanie rozpuszczalnika (częściowe lub całkowite)	- podniesienie stężenia analitów w ekstrakcie -wymiana rozpuszczalnika (poprzez ponowne rozpuszczenie pozostałości) na bardziej odpowiedni ze względu na dalsze etapy procedury analitycznej	Na tym etapie wykorzystuje się: -odparowywanie w aparacie Kundery-Danisha lub w wyparce obrotowej: - odparowanie w strumieniu gazu obojętnego (często przy obniżonym ciśnieniu)
14.	Przechowywanie ekstraktów	Właściwe planowanie prac w laboratorium analitycznym	Ekstrakty winny być przechowywane w szczelnie zamkniętych (najlepiej pełnych) fiolkach w obniżonej temperaturze (< 0 °C)
15.	Oczyszczanie ekstraktów	Usunięcie składników przeszkadzających	Zadanie to może być zrealizowane poprzez: -wykorzystanie chromatografii żelowej -zastosowanie chromatografii kolumnowej za złożem: a) żelu krzemionkowego b) tlenku glinu c) sorbentu „Florisil”
16.	Desorpcja termiczna analitów z próbki		
17.	Kalibracja	-sprawdzenie rzetelności wskazań wykorzystywanych przyrządów pomiarowych -przeprowadzenie badań modelowych	Wykorzystuje się do tego celu: - metodę wzorca wewnętrznego -odpowiednie roztwory wzorcowe
18.	Walidacja	Sprawdzenie charakterystyki analitycznej całej procedury	Do realizacji tego zadania niezbędne są materiały odniesienia i certyfikowane materiały odniesienia.

# OCENA UCIAŹLIWOŚCI ŚRODOWISKOWEJ PRACY LABORATORIÓW ANALITYCZNYCH

Technika OCENY CYKLU ŻYCIA (Life Cycle Assessment - LCA) może wywołać rewolucje w zakresie oceny uciążliwości różnych procedur analitycznych.

## PROCEDURA ANALITYCZNA - SPECYFICZNY TYP WYROBU

Uciążliwość środowiskową należy oszacować w sposób holistyczny:

- wydobywanie surowców,
- wytwarzanie odczynników, reagentów i energii,
- transport,
- składowanie i utylizacja odpadów i przeterminowanych odczynników.



# RELACJE „ZLECENIODAWCA- ANALITYK”

## Konieczność współpracy

Etapy procedury analitycznej	RELACJA	Przykłady działań
Ogólne określenie problemu	Z	Zanieczyszczenie wody powierzchniowej (jezioro) przez trwale związki organiczne (TZO)
Określenie analitycznych aspektów problemu	Z → A	Ustalenie strategii pobierania próbek
Wybór procedury analitycznej	A → Z	Technika chromatografii gazowej (do oznaczania analitów z grupy TZO w ekstraktach)
Pobieranie próbek	Z + A	Pobranie reprezentatywnych próbek
Przygotowanie próbek do badań	A	Filtracja, konserwacja, ekstrakcja
Pomiar	A	Analiza chromatograficzna próbek ekstraktów
Obróbka wyników pomiarów	A	Kalibracja, analiza statystyczna zbiorów danych pomiarowych
Obliczenie wyniku końcowego	A	Oszacowanie niepewności
Sprawozdanie	A → Z	Zalecenia odnośnie dalszych działań

**Aby wyniki analizy próbki były źródłem  
INFORMACJI ANALITYCZNEJ muszą być  
spełnione następujące warunki:**

- 1. Próbka musi być reprezentywna w stosunku do badanego obiektu materialnego.**
- 2. Próbka musi być odpowiednio przygotowana.**
- 3. Oznaczenia są wykonywane z wykorzystaniem odpowiedniego sprzętu.**
- 4. Przyrząd powinien być obsługiwany przez analityka (nie operatora sprzętu).**

# UWAGA NA NAJSŁABSZE OGNIWO!

