

Dr Joanna Kozak
Uniwersytet Jagielloński
Wydział Chemii
Zakład Chemii Analitycznej

ZAŁĄCZNIK 2

Autoreferat

I. Imię i nazwisko: Joanna Kozak
Nazwisko panieńskie: Janiszewska

II. Posiadane dyplomy stopnie naukowe

1. Dyplom doktora nauk chemicznych – 1999 r., Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, na podstawie rozprawy doktorskiej pt. „Opracowanie nowych procedur kalibracyjnych w analizie spektrometrycznej z zastosowaniem technik przepływowych”
2. Dyplom magistra chemii – 1993 r., Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii

III. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu

2003–obecnie	Wydział Chemii UJ, Zakład Chemii Analitycznej; praca na stanowisku adiunkta
1998–2003	Wydział Chemii UJ, Zakład Chemii Analitycznej; praca na stanowisku asystenta
1994-1998	Środowiskowe Studia Doktoranckie, Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii
1993–1994	Wydział Chemii UJ, Zakład Chemii Analitycznej; praca na stanowisku asystenta stażysty

IV. Osiągnięcia wynikające z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. nr 65, poz. 595 ze zm.)

Uzyskane osiągnięcia naukowe zostały przedstawione w cyklu ośmiu artykułów opublikowanych w latach 2007–2012.

Prace te o łącznych wartościach: współczynnika oddziaływania (IF 2011) – 27,021 i punktacji MNiSW – 232, dotyczą problematyki ujętej tytułem:

**„Wykorzystanie technik przepływowych
do rozwijania i usprawniania metod kalibracji analitycznej”**

Średnia wartość współczynnika IF w przeliczeniu na publikację wynosi 3.38.

Publikacje:

- H1. M. Wójtowicz, **J. Kozak***, P. Kościelniak, "Novel approaches to analysis by flow injection gradient titration", *Anal. Chim. Acta*, 600 (2007) 78-83.
IF 4,555, MNiSW 32
- H2. **J. Kozak***, M. Wójtowicz, N. Gawenda, P. Kościelniak, "An automatic system for acidity determination based on sequential injection titration and the monosegmented flow approach", *Talanta*, 84 (2011) 1379-1383.
IF 3,794, MNiSW 32
- H3. M. Wójtowicz, **J. Kozak***, D. Górnacka, P. Kościelniak, „Application of flow injection gradient titration based on the standard addition and dilution procedure to the determination of total acidity in vinegars and soft drinks”, *Anal. Sci.*, 24 (2008) 1593-1597.
IF 1,255, MNiSW 27
- H4. **J. Kozak***, J. Gutowski, M. Kozak, M. Wieczorek, P. Kościelniak, "New method for simultaneous determination of Fe(II) and Fe(III) in water using flow injection technique", *Anal. Chim. Acta*, 668 (2010) 8-12.
IF 4,555, MNiSW 32
- H5. **J. Kozak***, N. Jodłowska, M. Kozak, P. Kościelniak, "Simple flow injection method for simultaneous spectrophotometric determination of Fe(II) and Fe(III)", *Anal. Chim. Acta*, 702 (2011) 213-217.
IF 4,555, MNiSW 32
- H6. I. Lopez-Garcia, **J. Kozak**, M. Hernandez-Cordoba*, "Nonconventional semiautomated standard addition procedure based on membrane micropumps for flame atomic absorption spectrometry", *Spectrosc. Lett.*, 40 (2007) 15-26.
IF 0,719, MNiSW 13
- H7. J. Kochana*, **J. Kozak**, A. Skrobisz, M. Woźniakiewicz, "Tyrosinase biosensor for benzoic acid inhibition-based determination with the use of a flow-batch monosegmented sequential injection system", *Talanta*, 96 (2012) 147-152.
IF 3,794, MNiSW 32
- H8. **J. Kozak***, M. Wójtowicz, A. Wróbel, P. Kościelniak, "Novel approach to calibration by the complementary dilution method with the use of a monosegmented sequential injection system", *Talanta*, 77 (2008) 587-592.
IF 3,794, MNiSW 32

Sumaryczny IF (2011): 27,021

*autor do korespondencji

Sumaryczna punktacja MNiSW: 232

Tematyka oryginalnych prac twórczych stanowiących podstawę przewodu habilitacyjnego dotyczy opracowania nowych wersji stosowanych w chemii analitycznej metod kalibracyjnych i usprawniania analiz za pomocą technik analizy przepływowej.

Wprowadzenie

Kalibracja stanowi istotne zagadnienie w chemii analitycznej i jest niezbędnym etapem niemal każdej analizy chemicznej. Prawidłowy dobór i realizacja metody kalibracyjnej mają duży wpływ na dokładność i precyzję wyników analitycznych. Ponadto, stanowiąc pracochłonny i czasochłonny etap procedury analitycznej kalibracja wpływa bezpośrednio na efektywność analiz. W związku z tym, opracowanie coraz bardziej rzetelnych i efektywnych procedur kalibracyjnych jest jednym z ważniejszych zadań analitycznych. Narzędziem, które wydaje się być do tego użyteczne są techniki analizy przepływowej. Zostały one wprowadzone do praktyki głównie w celu przygotowania próbki przed etapem detekcji, lecz mogą być również z powodzeniem stosowane do wprowadzania ulepszeń w procedurach kalibracyjnych. Dlatego moje główne zainteresowania naukowe obejmują użycie technik przepływowych do rozwoju i usprawniania stosowanych w chemii analitycznej metod kalibracyjnych.

W praktyce analitycznej do kalibracji stosuje się zazwyczaj metodę serii wzorców (metoda krzywej wzorcowej), która bazuje na wyznaczeniu stężenia analitu w próbce w sposób interpolacyjny. Jest ona prosta pod względem manipulacyjnym, w najprostszej wersji nie uwzględnia jednak obecności w próbce efektów interferencyjnych, co może prowadzić do otrzymania wyników obarczonych błędem systematycznym. Metodą, która może prowadzić do kompensacji efektów interferencyjnych jest metoda dodatku wzorca. W tym przypadku wynik oznaczania uzyskuje się poprzez ekstrapolację do sygnału zerowego krzywej sporządzonej na podstawie sygnałów zarejestrowanych dla próbki i próbki z dodatkiem (lub dodatkami) wzorca. W praktyce rutynowych analiz laboratoryjnych, kalibrację zazwyczaj wykonuje się metodą interpolacyjną, sporządzając roztwory wzorcowe manualnie lub wykorzystując dostępne w niektórych aparatach funkcje mechanicznego przygotowania roztworów wzorcowych poprzez rozcieńczanie roztworu wyjściowego. Metoda ekstrapolacyjna jest rzadziej stosowana przede wszystkim ze względu na jej większą praco- i czasochłonność związane z koniecznością przygotowania nowego wykresu kalibracyjnego dla każdej próbki.

Rozwój technik analizy przepływowej spowodował, że wiele oznaczeń analitycznych wykonywanych tradycyjnie w układzie stacjonarnym można obecnie prowadzić w układach przepływowych. Wykorzystanie układów przepływowych do celów analitycznych jest korzystne przede wszystkim ze względu na fakt, że w określonych warunkach może przyczynić się do polepszenia precyzji i dokładności wyników, czy też do osiągnięcia mniejszych wartości granic oznaczalności. Ponadto, umożliwia zmniejszenie zużycia próbki i/lub odczynników oraz ilości produkowanych odpadów, ograniczenie zanieczyszczenia próbki, zminimalizowanie kontaktu analityka z toksycznymi odczynnikami oraz zmniejszenie kosztów analiz. Dodatkowo, łatwość mechanizacji technik przepływowych generalnie przyczynia się do zwiększania efektywności analiz.

Wprowadzenie technik przepływowych zapoczątkowało również nowy sposób podejścia do rejestrowanego sygnału, zwróciło bowiem uwagę na możliwość wykorzystania do celów analitycznych nie tylko wartości sygnału rejestrowanego w jego plateau czy też pola powierzchni lub wysokości piku ale również każdego z punktów sygnału analitycznego rejestrowanego w warunkach powtarzalności. Stworzyło to szanse nie tylko „odwzorowania” w układach przepływowych metod opracowanych dla układów stacjonarnych, ale również opracowania nowych metod analitycznych.

Szybki rozwój technik analizy przepływowej doprowadził do powstania wielu znormalizowanych metod oznaczeń analitycznych realizowanych w trybie przepływowym. W układach tego typu, próbkę często poddaje się podczas przepływu skomplikowanym operacjom mającym na celu jej rozcieńczanie lub buforowanie, przeprowadzenie jej składników do roztworu (mineralizacja), maskowanie odpowiednich składników, czy też modyfikację matrycy próbki np. poprzez wzbogacanie i/lub przeniesienie analitu (ekstrakcja, dializa, dyfuzja). U układach tych kalibrację oznaczeń zazwyczaj wciąż wykonuje się jednak w sposób tradycyjny, przygotowując manualnie serię roztworów wzorcowych. Istnieje spora liczba doniesień literaturowych o możliwości usprawniania metod kalibracyjnych w różnego rodzaju układach przepływowych lub opisujących opracowane nowe wersje metod kalibracyjnych [1,2], które jak dotąd nie znalazły jednak szerszego zastosowania w praktyce analitycznej.

W analizie chemicznej stosuje się szereg technik przepływowych. Do najpopularniejszej należy wstrzykowa analiza przepływowa. W technice **wstrzykowej analizy przepływowej (FIA, ang. Flow Injection Analysis)** [3], małą objętość ciekłej próbki (zazwyczaj od kilku do kilkuset μL) wstrzykuje się do płynącego strumienia cieczy. W strumieniu tym próbka tworzy segment, który jest transportowany do układu detekcyjnego. W trakcie przepływu segmentu próbka może

podlegać różnym modyfikacjom, np. łączeniu z odczynnikami, wzbogacaniu czy mineralizacji. W związku z tym, wprowadza się do układów różne moduły i konstruuje bardziej rozbudowane, wielostrumieniowe systemy przepływowe. Jednym z elementów wprowadzonych w ostatnich latach do układów wstrzykowo-przepływowych są **mikropompy elektromagnetyczne** [4]. W zależności od sposobu zastosowania mogą służyć do wprowadzania do układu strumienia cieczy lub jako urządzenia dozujące – do wprowadzania do układu określonej objętości próbki bez konieczności stosowania dodatkowej pompy. Ich zastosowanie w układzie nie wymaga zwykle montowania dodatkowych mieszalników, jest też korzystne pod kątem ochrony środowiska jak również ze względów ekonomicznych – umożliwia bowiem ograniczenie zużycia próbek i odczynników, zmniejszanie rozmiarów i upraszczanie skomplikowanych układów wstrzykowo-przepływowych oraz stwarza szanse konstrukcji nowych układów.

Technika **wstrzykowej analizy sekwencyjnej (SIA, ang. *Sequential Injection Analysis*)** [5], uważana za drugą generację techniki FIA, wykorzystuje możliwości programowania przepływu roztworów. W podstawowej wersji tej techniki, strefy próbki i reagenta wprowadzane są bezpośrednio za sobą do nośnika znajdującego się w pętli magazynującej układu. W trakcie wprowadzania oraz po odwróceniu kierunku przepływu, przylegające do siebie segmenty próbki i reagenta ulegają wzajemnej dyspersji, a na ich styku tworzy się produkt zachodzącej reakcji. Segmenty wraz z utworzonym produktem kierowane są do układu pomiarowego, który w sposób ciągły rejestruje zmianę sygnału analitycznego. Wprowadzenie techniki SIA znacznie przyczyniło się do zmniejszenia zużycia próbki i odczynników. Pierwotnie, stosowano jednostrumieniowe układy SIA, obecnie do określonych celów analitycznych łączy się rozwiązania pochodzące z różnych technik analizy przepływowej. We **wstrzykowej analizie sekwencyjnej z monosegmentowaniem strumienia** [6] dyspersję segmentu próbki (lub wzorca) w strumieniu nośnika ogranicza się poprzez wprowadzenie próbki pomiędzy dwa segmenty gazu obojętnego lub powietrza. W ten sposób, jeżeli do monosegmentu wprowadzi się np. próbkę i reagent lub próbkę i rozcieńczalnik, można w małej objętości (od kilkudziesięciu do kilkuset μL) przeprowadzać reakcje lub wykonywać kontrolowane rozcieńczanie [7].

W układach przepływowych opracowano również wiele sposobów realizacji miareczkowania. Jednym z nich jest tzw. **miareczkowanie wstrzykowo-przepływowe** [8], pierwotnie opracowane dla układów FIA, z czasem zaadaptowane do układów SIA [9,10]. W układach tego typu, ze względu na fakt, że jako miarę sygnału analitycznego przyjmuje się odpowiednio zmierzoną szerokość rejestrowanego piku, ważne jest uzyskanie odpowiednio dużej dyspersji strefy próbki wprowadzanej do układu detekcyjnego. W układach FIA, określoną

objętość próbki wstrzykuje się, zazwyczaj bezpośrednio, do płynącego strumienia titranta. Odpowiednio dużą dyspersję segmentu próbki uzyskuje się poprzez zamontowanie w układzie komory mieszania. W układach SIA, określoną objętość próbki wprowadza się do pętli magazynującej umieszczając ją pomiędzy dwoma segmentami titranta. Potrzebną dyspersję strefy próbki uzyskuje się na etapie wprowadzania segmentu próbki do pętli magazynującej oraz poprzez zmianę kierunku przepływu i transport do układu detekcyjnego.

W miareczkowaniu wstrzykowo-przepływowym wykorzystuje się fakt, że w segmencie próbki wprowadzonym do strumienia titranta tworzy się gradient stężenia analitu. W strefach próbki pozostających w kontakcie z titrantem zachodzi reakcja między analitem a titrantem. Graficznym obrazem procesów jakim podlega analit jest sygnał, w przypadku układów FIA i SIA, rejestrowany w postaci pików. Każdy punkt na pikcie odpowiada pewnemu stężeniu analitu, który w segmencie próbki dopływającym do układu detekcyjnego został w różnym stopniu „miareczkowany”. Jeżeli stężenie analitu jest większe od stężenia titranta, w obu częściach segmentu próbki pojawiają się strefy, w których analit jest miareczkowany przez titrant. Te dwa miejsca tworzą parę o jednakowym stopniu dyspersji próbki, a ich fizyczna odległość (mierzona jako szerokość pikcie) zmienia się wraz ze zmianą stężenia analitu. W miareczkowaniu tego typu nie jest znana objętość titranta, który przereagował z analitem i dlatego w celu wyznaczenia stężenia analitu w próbce konieczne jest wykonanie kalibracji oznaczeń.

Cel badań

Zasadniczym celem przeprowadzonych prac badawczych, których wyniki opublikowano w artykułach **H1–H8**, było opracowanie nowych wersji stosowanych w chemii analitycznej metod kalibracyjnych i usprawnianie analiz chemicznych pod względem możliwości otrzymania jak najbardziej dokładnych i precyzyjnych wyników, ograniczenia zużycia odczynników, jak również zmniejszenia pracochłonności i zwiększenia efektywności analiz za pomocą oryginalnie skonstruowanych układów analizy przepływowej, które miałyby szanse znalezienia praktycznego zastosowania w analizie chemicznej.

W badaniach wzięto pod uwagę dwie metody kalibracyjne – metodę serii wzorców i metodę dodatków wzorca oraz dwie techniki analizy przepływowej – FIA i SIA.

Cel pracy został zrealizowany poprzez usprawnianie istniejących lub opracowanie nowych sposobów realizacji metod kalibracyjnych i objął następujące zagadnienia:

A. Miareczkowanie w układach FIA i SIA

- A.1. Opracowanie procedur prowadzenia kalibracji interpolacyjnej na podstawie serii roztworów wzorcowych sporządzanych z pojedynczego roztworu wzorcowego w układach FIA i SIA;
- A.2. Opracowanie metody o rozszerzonym zakresie kalibracyjnym bazującej na wieloliniowym jednopunktowym wykresie kalibracyjnym i tzw. uogólnionym współczynnika nachylenia;
- A.3. Opracowanie metody zapewniającej zawieranie się sygnału rejestrowanego dla próbki w zakresie kalibracyjnym.

B. Analiza dwuskładnikowa

Opracowanie metody, w której kalibrację dwuskładnikową realizuje się na podstawie parametrów pojedynczego piku.

C. Kalibracja metodą dodatków wzorca

- C.1. Opracowanie procedur kalibracji metodą dodatków wzorca w układzie wykorzystującym mikropompy elektromagnetyczne;
- C.2. Opracowanie procedury realizacji pośredniej metody ekstrapolacyjnej w układzie SIA z monosegmentowaniem strumienia.

D. Zintegrowana metoda kalibracyjna

Adaptacja zintegrowanej metody kalibracyjnej do analiz wykonywanych w układzie SIA.

W niniejszym omówieniu pominęłam dane liczbowe, tabelki oraz rysunki. Szczegółowe informacje można znaleźć w cytowanych publikacjach [H1-H8].

A. Miareczkowanie w układach FIA i SIA

W układach z detekcją spektrofotometryczną wykonywano miareczkowania typu kwaszasada.

A.1) Procedury prowadzenia kalibracji interpolacyjnej na podstawie serii roztworów wzorcowych sporządzanych z pojedynczego roztworu wzorcowego w układach FIA i SIA

Badania, które wykonałam, objęły opracowanie interpolacyjnych metod kalibracyjnych dostosowanych do miareczkowania technikami FIA [H1] i SIA [H2]. W opracowanych procedurach kalibrację wykonuje się sporządzając serię roztworów wzorcowych z pojedynczego, podstawowego roztworu wzorcowego.

W układzie FIA, serię kolejnych roztworów wzorcowych przygotowuje się poprzez stopniowe rozcieńczanie roztworu wyjściowego [H1]. Zestawiony do badań układ wstrzykowo-przepływowy składa się z dwóch modułów: pierwszego, w którym stopniowo rozcieńcza się roztwór podstawowy oraz drugiego, do którego kieruje się sporządzone roztwory wzorcowe oraz próbkę w celu „zmiareczkowania”. Stężenia przygotowanych roztworów wzorcowych oblicza się na podstawie wzoru uwzględniającego wartości stopni rozcieńczenia, które wyznacza się na podstawie parametrów instrumentalnych układu. Do pętli zaworu pełnoobrotowego w module drugim kieruje się kolejno odpowiednio duży segment każdego ze sporządzonych roztworów wzorcowych, nierozcieńczoną część roztworu z tego segmentu wstrzykuje się do strumienia titranta i transportuje do układu detekcyjnego. Wykorzystany w module drugim pełnoobrotowy zawór wstrzykowy [11] usprawnia pracę układu ponieważ umożliwia wstrzykiwanie próbki z tej samej pętli co roztwór wzorcowy bez konieczności zmiany konfiguracji układu.

W układzie SIA, zaproponowałam przygotowanie serii roztworów wzorcowych niezależnie poprzez rozcieńczanie roztworu wyjściowego w kolejno tworzonych monosegmentach [H2]. W etapie pierwszym do pętli magazynującej układu pomiędzy dwa segmenty powietrza wprowadza się (za pomocą pompy strzykawkowej) określoną (znaną) ilość roztworu wzorcowego i rozcieńczalnika (wody) w kolejności: powietrze – rozcieńczalnik – roztwór wzorcowy – rozcieńczalnik – powietrze. Rozcieńczalnik wprowadza się w dwóch porcjach w celu lepszego ujednorodnienia sporządzanego roztworu. Ponadto, roztwór ujednorodnia się dodatkowo poprzez mieszanie polegające kilkakrotnej zmianie kierunku przepływu w krótkim czasie. Po sporządzeniu, segment powietrza i część roztworu wzorcowego pobiera się z pętli magazynującej do tzw. pętli dodatkowej. Pozostałą część roztworu wzorcowego i drugi segment powietrza usuwa się z układu. Stężenie sporządzonego roztworu wzorcowego oblicza się bezpośrednio na podstawie objętości wprowadzonego do monosegmentu roztworu podstawowego i rozcieńczalnika. Każdy ze sporządzonych w ten sposób roztworów wzorcowych „zmiareczkuje się” wprowadzając do pętli magazynującej kolejno segmenty: titranta – określoną objętość (pobraną z pętli dodatkowej) sporządzonego roztworu wzorcowego i znowu titranta. Po zmianie kierunku przepływu roztwory doprowadza się do układu detekcyjnego.

W obu układach FIA i SIA jako sygnał analityczny wykorzystuje się szerokość pików. Jednoliniowy, wielopunktowy wykres kalibracyjny sporządza się w układzie współrzędnych: szerokość pików – logarytm ze stężenia analitu, do którego odnosi się zarejestrowany w takich

samych warunkach sygnał analityczny dla próbki i wyznacza stężenie analitu w próbce. W obu układach, w razie potrzeby, istnieje możliwość rozcieńczenia w analogiczny sposób próbki.

Działanie układu FIA i SIA zostało zweryfikowane na przykładzie oznaczania typu kwaszasada. Jako titrant zastosowano roztwór NaOH, do którego przed wprowadzeniem do układu dodawano odpowiedni wskaźnik. W układzie FIA oznaczano kwasy chlorowodorowy (jako wskaźnik zastosowano błękit bromotymolowy) i octowy (fenoloftaleina), w układzie SIA – kwasy octowy, fosforowy(V) (tymoloftaleina) i cytrynowy (fenoloftaleina). W badanym zakresie stężeń kwasów, w obu układach otrzymano zadowalające wyniki dokładności oznaczeń (RE). W układzie FIA, otrzymano wartości $|RE|$ mniejsze niż 3,0%, w układzie SIA – mniejsze niż 4,4%. W układzie FIA otrzymano wyniki charakteryzujące się bardzo dobrą precyzją (ogólnie $CV < 1,8\%$, dla większości oznaczeń $CV < 0,7\%$), nieco lepszą niż w układzie SIA (ogólnie $CV < 2,9\%$, dla większości oznaczeń $CV < 1,4\%$). Użyteczność analityczną układów sprawdzono poprzez wykorzystanie ich do oznaczania kwasowości ogólnej w dostępnych handlowo próbkach octów spożywczych (układ FIA i SIA) oraz napojów typu cola i sporządzonych na bazie kwasu cytrynowego (układ SIA). W przypadku analiz wykonywanych w układzie SIA, jako metodę odniesienia zastosowano miareczkowanie w układzie stacjonarnym z detekcją potencjometryczną uzyskując zgodne wyniki oznaczeń.

A.2) Metoda o rozszerzonym zakresie kalibracyjnym bazująca na wieloliniowym jednopunktowym wykresie kalibracyjnym i tzw. uogólnionym współczynniku nachylenia

W celu dostosowania miareczkowania wstrzykowo-przepływowego do oznaczeń seryjnych, zaproponowano wykorzystanie pojedynczego roztworu wzorcowego i wartości tzw. uogólnionego współczynnika nachylenia wykresu kalibracyjnego **[H1]** do realizacji metody o rozszerzonym zakresie kalibracyjnym bazującej na wieloliniowym dwupunktowym wykresie kalibracyjnym [12]. Do doświadczonego wyznaczenia uogólnionego współczynnika nachylenia wykorzystano fakt, że w miareczkowaniu FIA nachylenie wykresu kalibracyjnego zależy od natężenia przepływu, objętości komory mieszania i stechiometrii reakcji zachodzącej pomiędzy analitem a titrantem. W związku z tym, pod warunkiem utrzymania na stałym poziomie odpowiednich parametrów instrumentalnych, powinno być ono stałe przy wykorzystaniu układu FIA do miareczkowania układów chemicznych reagujących w takim samym stosunku molowym.

Do realizacji zaproponowanej metody dostosowano jednostrumieniowy układ wstrzykowo-przepływowy z pełnoobrotowym zaworem ośmiopozycyjnym. W układzie tym, sygnał stosowanego do kalibracji wyjściowego, pojedynczego roztworu wzorcowego różnicuje się poprzez wstrzykiwanie go z zainstalowanych przy zaworze pętli o różnych pojemnościach. Wartość uogólnionego współczynnika nachylenia wykresu kalibracyjnego wyznaczano poprzez uśrednienie współczynników nachylenia wyznaczonych dla sporządzonych w różnych dniach pomiarowych, w określonym odstępie czasowym, dwupunktowych wykresów kalibracyjnych. Na przebieg zaproponowanej procedury kalibracyjnej składają się następujące etapy:

- a) wstrzyknięcie wyjściowego roztworu wzorcowego do strumienia titranta z czterech pętli zaworu pełnoobrotowego o różnych pojemnościach i zarejestrowanie czterech pików o różnych szerokościach,
- b) wstrzyknięcie z tych samych pętli próbki i zarejestrowanie dla niej czterech pików,
- c) skonstruowanie wykresu kalibracyjnego składającego się z czterech linii o takiej samej wartości uogólnionego współczynnika nachylenia i o różnych wartościach wyrazu wolnego wyznaczonych na podstawie szerokości pików zarejestrowanych dla roztworu wzorcowego,
- d) wyznaczenie czterech wartości stężenia analitu poprzez odniesienie szerokości sygnałów dla próbki do odpowiednich linii wykresu kalibracyjnego oraz ich uśrednienie w celu obliczenia stężenia analitu w próbce.

Proponowane podejście zostało zweryfikowane na przykładzie oznaczania kwasów chlorowodorowego i octowego oraz zastosowane do oznaczania kwasowości ogólnej w próbkach octów spożywczych. Uzyskano zadowalające wyniki dokładności ($|RE| < 5,4\%$) i precyzji ($RSD < 2,9\%$), porównywalne z wartościami tych parametrów otrzymanych dla oznaczeń bazujących na dwupunktowych wykresach kalibracyjnych.

Zaproponowany sposób kalibracji jest konkurencyjny w stosunku do sposobu, w którym wykorzystuje się dwa roztwory wzorcowe [12]. Wyznaczenie uogólnionego współczynnika nachylenia wykresu kalibracyjnego wymaga dodatkowego nakładu pracy, jednak w przypadku zastosowania do analiz seryjnych zaproponowana procedura umożliwia skrócenie czasu analizy.

A.3) Metoda zapewniająca zawieranie się sygnału rejestrowanego dla próbki w zakresie kalibracyjnym

Opracowano również metodę interpolacyjną zapewniającą zawieranie się sygnału rejestrowanego dla próbki w zakresie kalibracyjnym [H3]. W tym celu zaproponowano

sporządzanie serii roztworów wzorcowych poprzez stopniowe rozcieńczanie pojedynczego roztworu próbki z dodatkiem wzorca dotąd, aż sygnał dla próbki z dodatkiem wzorca stanie się równy lub mniejszy od sygnału dla próbki. Stopniowe rozcieńczanie roztworu próbki z dodatkiem wzorca i miareczkowanie każdego z utworzonych roztworów wykonywano w układzie FIA składającym się z dwóch modułów, w sposób analogiczny do opisanego w rozdziale A1. Sporządzano wykres kalibracyjny przedstawiający zależność szerokości piku od logarytmu stopnia rozcieńczenia próbki. Wartości kolejnych stopni rozcieńczenia wyznaczano na podstawie parametrów instrumentalnych układu. W związku z tym, że zachodzi konieczność sporządzania wykresu kalibracyjnego dla każdej z analizowanych próbek, opracowano sposób oszacowania minimalnej liczby roztworów wzorcowych koniecznych do kalibracji w zaproponowanym układzie. Sprawdzono, że warunkiem otrzymania wyników charakteryzujących się dobrą dokładnością ($|RE| < 3,1\%$), liczba roztworów wzorcowych nie może być mniejsza niż trzy. Opracowany sposób kalibracji weryfikowano na przykładzie oznaczania kwasu chlorowodorowego otrzymując wyniki charakteryzujące się bardzo dobrą precyzją ($RSD < 1,3\%$) oraz zastosowano do oznaczania kwasowości całkowitej w próbkach octów i różnych napojów uzyskując wyniki porównywalne do wyników oznaczania metodą odniesienia (miareczkowanie z detekcją potencjometryczną).

Omówione powyżej różne sposoby realizacji kalibracji w układach przeznaczonych do miareczkowania FIA, bazują na wykorzystaniu pojedynczego roztworu wzorcowego. Generalnie umożliwiają usprawnianie etapu preparatyki roztworów wzorcowych pod względem pracochłonności, czasochłonności i zużycia próbki i/lub odczynników oraz charakteryzują się zadowalającymi parametrami analitycznymi. W zależności od potrzeb analitycznych i możliwości aparaturowych każdy z nich, a szczególnie układ SIA ma szanse być wykorzystany w praktyce analitycznej.

B. Analiza dwuskładnikowa

Zaproponowałam oryginalny sposób wykonywania analiz dwuskładnikowych w układach FIA, w którym kalibrację dwuskładnikową realizuje się na podstawie parametrów pojedynczego piku [H4,H5]. Ogólnie, założenia metody są następujące. Do próbki dodaje się dwa związki, z których każdy kompleksuje jeden z analitów. Próbkę wprowadza się do układu w sposób ciągły i rejestruje sygnał stały pochodzący od związków obu analitów. Następnie do strumienia próbek wstrzykuje się kolejny związek, który reaguje selektywnie z jednym z analitów wypierając go

całkowicie z kompleksu i tworząc z nim związek nie absorbujący promieniowania przy danej długości fali. Szerokość (lub pole powierzchni) rejestrowanego piksu jest miarą stężenia tego analitu w próbce, a sygnał analitu pozostającego w związku kompleksowym, mierzony w plateau (lub w punkcie odpowiadającym ekstremum) piksu – miarą jego stężenia.

Na tej podstawie opracowałam metodę jednoczesnego oznaczania Fe(II) i Fe(III). W metodzie jako odczynniki kompleksujące Fe(II) i Fe(III) stosuje się odpowiednio 1,10-fenantrolinę i kwas sulfosalicylowy, a jako trzeci odczynnik wypierający Fe(III) z kompleksu z kwasem sulfosalicylowym – EDTA. Do realizacji metody opracowałam dwa układy FIA.

W jednostrumieniowym układzie FIA **[H4]**, określoną objętość EDTA wprowadza się bezpośrednio do strumienia próbki. W rezultacie tworzenia związku EDTA z Fe(III) rejestruje się sygnał, którego szerokość jest miarą stężenia Fe(III) w próbce. Wartość sygnału mierzona w plateau odpowiada zawartości w próbce Fe(II) związanego z 1,10-fenantroliną. W układzie tym, obecność Fe(II) wpływa na sygnał analityczny Fe(III). W związku z tym, stosuje się kalibrację dwuskładnikową bazującą na sporządzaniu czterech roztworów wzorcowych o stężeniach analitów zgodnych z planem czynnikowym 2^2 uwzględniając w modelu kalibracyjnym wpływ na sygnał każdego z analitów osobno oraz ich wpływ łączny.

W dwustrumieniowym układzie FIA **[H5]**, EDTA nie wprowadza się bezpośrednio do strumienia próbki lecz do strumienia rozcieńczalnika, który następnie łączy się ze strumieniem próbki. W ten sposób podczas analizy próbka jest rozcieńczana w układzie w tym samym stopniu i wprowadzenie EDTA nie powoduje jej dodatkowego rozcieńczenia. Jako sygnały analityczne do oznaczania Fe(III) i Fe(II) wykorzystano odpowiednio pole powierzchni i wartość sygnału mierzonego w minimum rejestrowanego piksu. W układzie, nie obserwuje się wzajemnego wpływu analitów na ich sygnały. Dlatego, zaproponowałam kalibrację bazującą na przygotowaniu z pojedynczej serii dwuskładnikowych roztworów wzorcowych dwóch niezależnych wykresów kalibracyjnych. W badaniach wykazana została również możliwość oznaczania Fe(III) w zakresie nieliniowym.

Zaproponowane sposoby oznaczania zostały w obu układach zweryfikowane na przykładzie jednoczesnego oznaczania Fe(II) i Fe(III) w próbkach syntetycznych. Wyniki oznaczania w obu układach charakteryzuje porównywalna i dobra precyzja, lepsza w przypadku oznaczania Fe(II) (RSD<1,4%) niż Fe(III) (RSD<2,6%). Biorąc pod uwagę oszacowane wartości dokładności oznaczania Fe(II) i Fe(III) w badanym zakresie stężeń, uzyskano wartości $|RE|$ mniejsze niż odpowiednio 4,4 i 5,6%. Metodę zastosowano do oznaczania analitów w próbkach

wody pochodzących ze studni artezyjskich. Wyniki oznaczania Fe(II) i Fe(III) po zsumowaniu porównano z wynikami oznaczania Fe techniką ICP-OES.

Uzyskane wyniki potwierdzają użyteczność analityczną obu opracowanych sposobów oznaczania. Wyniki uzyskane przy zastosowaniu układu dwustrumieniowego charakteryzuje lepsza zgodność z wynikami metody odniesienia. Ogólnie, sposób oznaczania w układzie dwustrumieniowym, ze względu na pomiar pola powierzchni a nie szerokości piku, charakteryzuje mniejsza wartość granicy oznaczalności Fe(III) i krótszy czas analizy. Układ ten jest też bardziej uniwersalny ze względu na możliwość sporządzania osobno wykresów kalibracyjnych dla Fe(II) i Fe(III) i w zależności od potrzeb, łatwego wykorzystania do oznaczania Fe(III) nieliniowego wykresu kalibracyjnego. Ponadto, układ ten charakteryzuje się krótkim czasem analizy i uproszczeniem pomiaru pod względem instrumentalnym, m.in. poprzez pomiar pola powierzchni (opcja dostępna w oprogramowaniu większości aparatów) a nie szerokości piku.

C. Kalibracja metodą dodatków wzorca

Stosowanie kalibracji metodą dodatków wzorca może dla wielu układów chemicznych okazać się bardziej korzystne od stosowania kalibracji metodą serii wzorców (np. w przypadku detekcji technikami spektrometrii atomowej), gdyż umożliwia kompensację niektórych efektów interferencyjnych przyczyniając się do poprawy dokładności wyników analitycznych. Niekiedy, jak w przypadku detekcji z zastosowaniem bioczuJNIKÓW, jest dodatkowo korzystne ze względu na zachowanie stabilności parametrów analitycznych bioczuJNIKA. Realizacja metody dodatków wzorca w sposób konwencjonalny poprzez przygotowywanie roztworów w kolbach, jest jednak czasochłonna ponieważ dla każdej próbki należy przygotować serię roztworów, z których każdy zawiera próbkę i wzorzec w odpowiednich proporcjach. Techniki przepływowe oferują szerokie możliwości przygotowania roztworów w sposób zmechanizowany ich wprowadzenie nie powinno zmieniać zasady metody, jednak niekiedy wiąże się z koniecznością uwzględnienia pewnych modyfikacji.

W ramach przeprowadzonych badań opracowano oryginalne sposoby kalibracji metodą dodatków wzorca dostosowane do układów FIA [H6] i SIA [H7].

C.1) Procedury kalibracji metodą dodatków wzorca w układzie wykorzystującym mikropompy elektromagnetyczne

Badania objęły opracowanie dwóch procedur kalibracji metodą dodatków wzorca w układzie FIA z detekcją płomieniowej atomowej spektrometrii absorpcyjnej [H6]. Do badań skonstruowałam prosty układ FIA z dwiema pompami elektromagnetycznymi.

Ogólnie, w zaproponowanych sposobach, kalibrację metoda dodatków wzorca realizuje się poprzez naprzemienne wprowadzanie za pomocą dwóch mikropomp elektromagnetycznych określonych porcji roztworów próbki i wzorca tak, aby wprowadzane segmenty roztworów nakładały się na siebie i mieszały.

W pierwszym z zaproponowanych sposobów kalibrację na drodze ekstrapolacyjnej realizowano następująco: do nośnika zasysanego przez rozpylacz aparatu wprowadzano określoną liczbę porcji próbki, w ten sposób, że segmenty próbki nakładały się na siebie w układzie i rejestrowano dla niej sygnał. Następnie wprowadzano taką samą liczbę porcji próbki i dodatkowo porcję wzorca (za pomocą drugiej mikropompy) w takim odstępie czasowym aby segmenty roztworów nałożyły się i rejestrowano sygnał dla próbki z pierwszym dodatkiem wzorca. Postępowanie powtarzano wprowadzając kolejno dwie, trzy i cztery porcje wzorca, i rejestrując odpowiednie sygnały. Jako sygnał analityczny wykorzystano pole powierzchni zarejestrowanych sygnałów. Konstruowano wykres kalibracyjny przedstawiający zależność pola powierzchni pików od liczby porcji wprowadzonego wzorca. Po ekstrapolacji wykresu do sygnału zerowego wyznaczano wartość odpowiadającą wielokrotności wprowadzonych porcji wzorca, w których zawartość analitu jest taka sama jak w objętości odpowiadającej sumie wprowadzonych porcji próbki. Wartość tę wykorzystywano do obliczenia stężenia analitu w próbce. Zaproponowany sposób weryfikowano na przykładzie oznaczania miedzi i żelaza w obecności różnych ilości odpowiednio etanolu i kobaltu.

W drugim sposobie zaproponowano przeprowadzanie kalibracji w dwóch etapach. W etapie pierwszym, pięć porcji roztworu próbki wprowadzano do układu w odpowiednio krótkim odstępie czasowym tak, aby dla powstałego w układzie segmentu próbki zarejestrować sygnał w postaci plateau. Następnie, analogicznie jak w opisanym powyżej sposobie kalibracji, do układu wprowadzano w takim samym odstępie czasowym pięć porcji próbki i dodatkowo porcję roztworu wzorcowego tak, aby segmenty nałożyły się i rejestrowano odpowiedni sygnał charakteryzujący się większą wysokością. Jako sygnał analityczny przyjmowano różnicę wartości wysokości tego sygnału mierzonej w maksimum i wartości wysokości sygnału zarejestrowanego wcześniej, mierzonej w jego plateau. Postępowanie powtarzano wprowadzając do segmentu próbki kolejno coraz większe liczby porcji roztworu wzorcowego, mierząc dla nich odpowiednie sygnały i obliczając na podstawie różnicy ich wysokości kolejne sygnały analityczne. Sporządzano

wykres kalibracyjny obrazujący zależność obliczonych w ten sposób wysokości sygnałów od liczby wprowadzanych porcji roztworu wzorcowego.

W etapie drugim, w identycznych warunkach pomiarowych, przeprowadzano postępowanie analogiczne, z tym, że zamiast roztworu wzorcowego do segmentu próbki wprowadzano dodatkowo kolejno coraz więcej porcji próbki. Podobnie jak poprzednio, sygnały analityczne obliczano na podstawie różnicy wartości wysokości kolejno zarejestrowanych pików i sygnału dla segmentu próbki mierzonego w plateau. Na tej podstawie konstruowano wykres kalibracyjny obrazujący zależność wysokości pików od liczby wprowadzonych porcji próbki.

Biorąc pod uwagę fakt, że dodatkowe porcje roztworu wzorcowego i próbki są wprowadzane do segmentu próbki odpowiednio w pierwszym i drugim etapie z tej samej pompy, stężenie analitu w próbce wyznaczano na podstawie stosunku wartości współczynników nachylenia odpowiednich wykresów kalibracyjnych i stężenia analitu w roztworze wzorcowym. W związku z tym, że oba wykresy kalibracyjne uwzględniają wpływ obecnych w próbce interferentów na sygnał analitu, a wykres sporządzony w etapie pierwszym uwzględnia wpływ interferentów na sygnał analitu pochodzącego zarówno z próbki jak i z roztworu wzorcowego, opracowany sposób kalibracji powinien prowadzić do kompensacji niespektralnych efektów interferencyjnych i otrzymania dokładnych wyników.

Opracowane podejście weryfikowano na przykładzie oznaczania wapnia w obecności różnych ilości fosforanu(V) i tytanu w przygotowanych roztworach syntetycznych oraz wapnia w próbkach certyfikowanych materiałów odniesienia. Biorąc pod uwagę wyniki oznaczania wapnia w próbkach syntetycznych, przy zastosowaniu opracowanego sposobu kalibracji otrzymano wyniki zgodne z wartościami oczekiwanymi, charakteryzujące się lepszą dokładnością niż w przypadku zastosowania konwencjonalnej metody kalibracyjnej. Porównanie wyników oznaczania wapnia w certyfikowanych materiałach odniesienia, otrzymanych po zastosowaniu zaproponowanego sposobu kalibracji oraz metod kalibracji: serii wzorców i dodatków wzorca realizowanych w sposób konwencjonalny (nie w przepływie) wykazało obecność w próbkach efektów interferencyjnych kompensowanych przy zastosowaniu obu procedur metody dodatków wzorca.

Opracowane sposoby kalibracji stanowią zmodyfikowane wersje metody dodatków wzorca. W sposobie pierwszym, analogicznie jak w konwencjonalnej metodzie kalibracji metodą dodatków wzorca, stężenie analitu w próbce wyznacza się na drodze ekstrapolacyjnej. Jednak przygotowanie kolejnych „roztworów próbki z dodatkiem wzorca” jest nieco inne, gdyż stężenie

interferenta nie jest utrzymywane na stałym poziomie we wszystkich roztworach wzorcowych. Uwaga ta dotyczy również sposobu drugiego, w którym stężenie analitu w próbce wyznacza się na drodze interpolacyjnej, co stanowi oryginalne rozwiązanie i teoretycznie daje szansę otrzymania wyników charakteryzujących się lepszą precyzją niż wyniki otrzymane na drodze ekstrapolacyjnej. Weryfikacja opracowanych sposobów kalibracji wykazała, że oba umożliwiają uzyskanie dokładnych wyników analitycznych, również w obecności efektów interferencyjnych. Zastosowanie do realizacji metody układu z pompami elektromagnetycznymi umożliwia uproszczenie i zmniejszenie rozmiarów oraz kosztów układu FIA, ograniczenie zużycia roztworów, szybkie wykonywanie analiz oraz ich pełną mechanizację.

C.2) Procedura realizacji pośredniej metody ekstrapolacyjnej w układzie SIA z monosegmentowaniem strumienia

Do oznaczania kwasu benzoowego za pomocą biocujnika bazującego na tyrozinazie z detekcją amperometryczną zaproponowałam układ SIA z monosegmentowaniem strumienia [H7]. Układ ten służył do przygotowania roztworów potrzebnych do kalibracji oraz do ich transportu do układu detekcyjnego. Oznaczanie pośrednie kwasu benzoowego polega na pomiarze zmiany (zmniejszenia) sygnału biosensora zanurzonego w roztworze katecholu po dodaniu porcji inhibitora (kwasu benzoowego). Zmniejszenie sygnału jest proporcjonalne do stężenia kwasu benzoowego. Roztwory konieczne do realizacji pośredniej metody ekstrapolacyjnej sporządzano w monosegmentach i wprowadzano kolejno do układu detekcyjnego, po czym zatrzymywano przepływ w celu wykonania pomiaru sygnału analitycznego. W celu przeprowadzenia kalibracji do naczynia pomiarowego w pierwszej kolejności wprowadzano określoną objętość roztworu katecholu i mierzono dla niego sygnał stały. Następnie, kolejno wprowadzano określone objętości próbki i roztworu wzorcowego za każdym razem mierząc odpowiedni (coraz mniejszy) sygnał. Na podstawie wartości sygnałów sporządzano wykres kalibracyjny i po ekstrapolacji do wartości sygnału dla katecholu wyznaczano stężenie kwasu benzoowego w próbce. Metodę weryfikowano na przykładzie oznaczania kwasu benzoowego w próbkach syntetycznych i w certyfikowanym materiale odniesienia. Wyniki otrzymano z dobrą precyzją ($RSD < 2,1\%$) i zadowalającą dokładnością ($|RE| < 8,3\%$) oraz otrzymano wartość stężenia zgodną z wartością certyfikowaną. Metodę zastosowano do oznaczania kwasu benzoowego w próbce napoju bezalkoholowego. Jako metodę odniesienia wykorzystano oznaczanie techniką HPLC.

Zaletą zaproponowanego rozwiązania instrumentalnego jest usprawnienie etapu sporządzania roztworów potrzebnych do kalibracji pośrednią metodą ekstrapolacyjną oraz polepszenie precyzji oznaczania. Według wiedzy autorów, opracowany sposób stanowi pierwszy przykład dostosowania układu SIA z monosegmentowaniem strumienia do prowadzenia analiz z wykorzystaniem bioczujników w układzie detekcyjnym (w literaturze można znaleźć nieliczne przykłady zastosowania układów FIA do tego celu).

D. Zintegrowana metoda kalibracyjna

Adaptacja zintegrowanej metody kalibracyjnej do analiz wykonywanych w układzie SIA

Opracowana w naszym zespole badawczym, zintegrowana metoda kalibracyjna (ICM, *Integrated Calibration Method*), wiąże w pojedynczej procedurze kalibracyjnej stosowane dotychczas osobno metody kalibracyjne: interpolacyjną (serii wzorców) i ekstrapolacyjną (dodatków wzorca) [13]. Kalibracja realizowana zgodnie z metodą ICM prowadzi do otrzymania co najmniej czterech niezależnych szacunkowych wartości stężenia analitu w próbce: dwóch na drodze interpolacyjnej i dwóch na drodze ekstrapolacyjnej. Takie podejście daje szansę wykrycia w próbce efektów interferencyjnych i stwarza możliwość wzajemnej weryfikacji wyników analitycznych, co przyczynia się do poprawy dokładności tych wyników. Kalibrację metodą ICM można wykonywać przygotowując roztwory wzorcowe o odpowiednim składzie zarówno w sposób tradycyjny (w kolbach), jak i w układach wstrzykowo-przepływowych, np. poprzez kontrolowane, częściowe nakładanie i mieszanie segmentów próbki i wzorca płynących w dwóch strumieniach nośnika z różnym natężeniem przepływu [14,15].

Opracowałam oryginalny sposób realizacji zintegrowanej metody kalibracyjnej w układzie SIA z monosegmentowaniem strumienia [H8]. W układzie tym, roztwory wzorcowe o składzie zgodnym z regułami zintegrowanej metody kalibracyjnej sporządza się w monosegmentach poprzez wprowadzanie do nich kolejno odpowiednich, znanych objętości próbki, wzorca i rozcieńczalnika. Zaproponowane podejście zostało zweryfikowane na przykładzie oznaczania magnezu w próbkach syntetycznych oraz wapnia i magnezu w certyfikowanym materiale odniesienia próbki wody powierzchniowej. Przetestowano dwie procedury podstawową bazującą na dwupunktowych wykresach kalibracyjnych i rozszerzoną bazującą na wykresach wielopunktowych. W przypadku obu procedur podstawowej i rozszerzonej otrzymano zadowalające wartości dokładności i precyzji oznaczania zarówno z wykorzystaniem metody interpolacyjnej jak i ekstrapolacyjnej (wartości $|RE|$ i $RSD < 3,2\%$). W przypadku analizy

certyfikowanego materiału odniesienia bazując na wynikach oznaczania metodą ICM w zaproponowanym układzie i w sposób tradycyjny na podstawie roztworów wzorcowych przygotowanych manualnie, generalnie nie stwierdzono obecności w próbce efektów interferencyjnych. W obu procedurach wyniki oznaczania wapnia zgodne i bardziej zbliżone do wartości certyfikowanej, otrzymano przy zastosowaniu interpolacyjnej metody kalibracji, natomiast w przypadku oznaczania magnezu – przy zastosowaniu metody ekstrapolacyjnej. Opracowane podejście zastosowano do oznaczania wapnia i magnezu w wodzie źródlanej.

Zaletą zaproponowanego sposobu realizacji zintegrowanej metody interpolacyjnej w układzie SIA z monosegmentowaniem strumienia w stosunku do opracowanego wcześniej w układach FIA, jest wykorzystanie objętości zamiast natężenia przepływu roztworów. Takie podejście uniezależniło metodę ICM od przypadkowych i systematycznych zmian natężenia przepływu strumieni roztworów i uprościło obliczanie stopni rozcieńczenia sporządzanych w układzie roztworów wzorca i próbki. W procedurze rozszerzonej umożliwiło sporządzanie roztworów niezależnie od siebie oraz znacznie ograniczyło zużycie roztworów w stosunku do układu FIA.

Reasumując do najważniejszych osiągnięć i elementów nowości naukowej wynikających z przeprowadzonych badań, w których uczestniczyłam odgrywając w nich znaczącą lub wiodącą rolę, zaliczam:

1. opracowanie oryginalnej metody wykonywania analiz dwuskładnikowych,
2. opracowanie oryginalnych sposobów zastosowania wstrzykowej analizy sekwencyjnej z monosegmentowaniem strumienia do realizacji: zintegrowanej metody kalibracyjnej, miareczkowania i kalibracji pośredniej na drodze ekstrapolacyjnej,
3. opracowanie oryginalnych sposobów realizacji kalibracji z wykorzystaniem mikropomp elektromagnetycznych,
4. udział w opracowaniu interpolacyjnych metod kalibracyjnych, dostosowanych do miareczkowania techniką FIA, umożliwiających usprawnienie etapu preparatyki roztworów kalibracyjnych pod względem pracochłonności, czasochłonności oraz zapewniających otrzymywanie wyników charakteryzujących się bardzo dobrą precyzją,
5. skonstruowanie i potwierdzenie przydatności analitycznej szeregu układów przepływowych zdolnych do realizacji opracowanych metod i sposobów kalibracji.

Opracowane nowe wersje metod kalibracyjnych oraz oryginalnie skonstruowane do ich realizacji układy przepływowe mogą służyć do usprawniania określonych analiz chemicznych. Działanie ich zweryfikowano uzyskując zadowalające wartości parametrów analitycznych a przydatność analityczną wykazano na przykładach analiz próbek naturalnych.

Badania prowadzone obecnie dotyczą rozwijania zaproponowanego sposobu wykonywania analiz dwuskładnikowych w dwóch kierunkach: pod kątem zastosowania go do oznaczania innych analitów oraz pod kątem dalszej mechanizacji obejmującej realizację metody w układzie SIA, a w planach również w układzie FIA z mikropompami elektromagnetycznymi. Planuję również wykorzystanie do analiz dwuskładnikowych układów SIA z kolumnami monolitycznymi.

Opracowano już wiele znormalizowanych metod oznaczania w trybie przepływowym. Według mojej wiedzy nie ma jeszcze znormalizowanych metod wykorzystujących układy przepływowe do miareczkowania. W związku z tym, dalsze plany mojej pracy obejmują m.in. opracowanie w postaci urządzenia, zmechanizowanego układu do miareczkowania w przepływie, który dostępny handlowo mógłby być szerzej stosowany w praktyce analitycznej.

Bibliografia

- [1] P. Kościelniak, J. Kozak, "Review and classification of univariate interpolative calibration procedures in flow analysis", *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 34 (2004) 25-37.
- [2] P. Kościelniak, J. Kozak, "Review of univariate standard addition procedures in flow analysis", *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 36 (2006) 27-40.
- [3] J. Růžicka, E.H. Hansen, "Flow injection analyses: Part I. A new concept of fast continuous flow analysis", *Anal. Chim. Acta*, 78 (1975) 145-157.
- [4] R.A.S. Lapa, J.L.F.C. Lima, B.F. Reis, J.L.M. Santos, E.A.G. Zagatto, "Multi-pumping in flow analysis: concepts, instrumentation, potentialities", *Anal. Chim. Acta*, 466 (2002) 125-132.
- [5] J. Růžicka, G.D. Marshall, "Sequential injection: a new concept for chemical sensors, process analysis and laboratory assays", *Anal. Chim. Acta*, 237 (1990) 329-343.
- [6] C. Pasquini, W.A. Oliviera, "Monosegmented system for continuous analysis. Spectrophotometric determination of chromium(VI), ammonia, and phosphorus", *Anal. Chem.*, 57 (1985) 2575-2579.

- [7] M.S. Pinto Silva, J.C. Masini, "Exploiting monosegmented flow analysis to perform in-line standard additions using a single stock standard solution in spectrophotometric sequential injection procedures", *Anal. Chim. Acta* 466 (2002) 345-352.
- [8] J. Růžicka, E.H. Hansen, H. Mosbaek, "Flow injection analysis. Part IX. A new approach to continuous flow titrations", *Anal. Chim. Acta*, 92 (1977) 235-249.
- [9] J.F. van Staden, H. du Plessis, "Sequential injection acid-base titration – a useful application for process analytical science", *Anal. Comm.*, 34 (1997) 147–151.
- [10] J. Kozak, M. Wójtowicz, „Miareczkowanie gradientowe we wstrzykowej analizie przepływowej”, w P. Kościelniak, M. Trojanowicz (red.) „Analiza Przepływowa. Metody i zastosowania 2”, str. 67-81, Wydawnictwo UJ, Kraków 2008.
- [11] P. Kościelniak, J. Janiszewska, "Design of the fully rotary valve for calibration purposes in flow analysis", *Lab. Rob. Autom.*, 9 (1997) 47-54.
- [12] P. Kościelniak, J. Kozak, "Simple flow injection titration method based on variation of the sample volume", *Anal. Lett.*, 35 (2002) 2145-2155.
- [13] P. Kościelniak, "Univariate calibration techniques in flow injection analysis", *Anal. Chim. Acta*, 438 (2001) 323-333.
- [14] P. Kościelniak, J. Kozak, M. Herman, M. Wieczorek, A Fudalik, "Complementary dilution method – a new version of calibration by the integrated strategy", *Anal. Lett.*, 37 (2004) 1233-1253.
- [15] P. Kościelniak, M. Wieczorek, J. Kozak, M. Herman, "Versatile flow injection manifold for analytical calibration", *Anal. Chim. Acta*, 600 (2007) 6-13.

J. Kozak