Technical Issues
2/2016 pp. 45-52
ISSN 2392-3954

WYBRANE ROZWIĄZANIA INSTRUMENTALNE W TECHNIKACH ANALIZY PRZEPŁYWOWEJ

SELECTED INSTRUMENTAL SOLUTIONS IN FLOW ANALYSIS TECHNIQUES

Justyna Paluch
Joanna Kozak
Uniwersytet Jagielloński w Krakowie
Wydział Chemii, Zakład Chemii Analitycznej
Zespół Analitycznych Technik Przepływowych
ul. R. Ingardena 3
30-060 Kraków
e-mail: justyna.paluch@uj.edu.pl

Abstract: Modern analytical techniques are expected to fulfil high requirements in terms of both the quality of the obtained analytical results as well as caring for the environment. The methods should be developed in accordance with the rules of so-called Green Analytical Chemistry. Flow analysis techniques meet these assumptions. Their rapid development, especially in terms of instrumental solutions has been observed in recent years. Instrumental solutions employed in the flow analysis techniques allow for shortening the time of analyses, minimization of samples and reagents consumption as well as waste production, reduction of the costs of analyses and the risk of exposure of laboratory personnel on toxic substances. Their use, in many cases, has also a beneficial effect on improving the precision and accuracy of the analytical determinations. The article presents selected instrumental solutions used in various flow analysis techniques. Flow analysis techniques can be divided, inter alia, according to: the way of sample introduction into a flow system (continuous or intermittent sampling), the type of the liquid stream (segmented (with gas) or unsegmented flow) as well as the applied elements of instrumental system. In analytical practice, the techniques of flow injection analysis and sequential injection analysis are used most often. Due to constructional reasons, the use of systems containing valves of the type: *Lab-on valve* and various instrumental solutions of multicommutated techniques: multicommutated flow injection analysis, multi-syringe flow injection analysis and multi-pumping flow systems deserves special attention.

Keywords: Flow analysis, Flow injection analysis, Sequential injection analysis, FIA, SIA, Multicommutated Flow-Injection Analysis.

Wprowadzenie

Zwiększenie liczby analiz chemicznych, głównie klinicznych i środowiskowych, a także konieczność ciągłego monitorowania procesów za pomocą szybkich i niezawodnych technik analitycznych spowodowały potrzebę mechanizacji, a także automatyzacji procedur analitycznych. Jednym z kierunków rozwoju szybkich analiz było opracowanie selektywnych i precyzyjnych czujników, za pomocą, których możliwe jest bezpośrednie oznaczanie analitu w badanej próbce. Duża różnorodność analitów i złożoność matryc próbek często utrudniają opracowanie czy też bezpośrednie zastosowanie odpowiednich czujników, stąd zachodzi konieczność odpowiedniego przygotowania próbek do analizy oraz wprowadzania rozwiązań instrumentalnych umożliwiających mechanizację lub automatyzację tego etapu [16]. Mechanizację poszczególnych etapów postępowania analitycznego umożliwiają rozwiązania proponowane w różnych technikach analizy przepływowej. Zastosowanie układów przepływowych pozwala przede wszystkim na mechaniczne dozowanie oraz przenoszenie roztworów przez układ przepływowy. Odpowiednio zaprojektowane układy pozwalają również na kontrolowane rozcieńczanie próbki, wzbogacanie analitu, rozdzielanie składników próbki oraz przeprowadzanie reakcji chemicznych. Istotą większości technik przepływowych jest prowadzenie pomiaru sygnału dla analitu podczas przepływu analizowanej próbki przez układ detekcyjny [11].

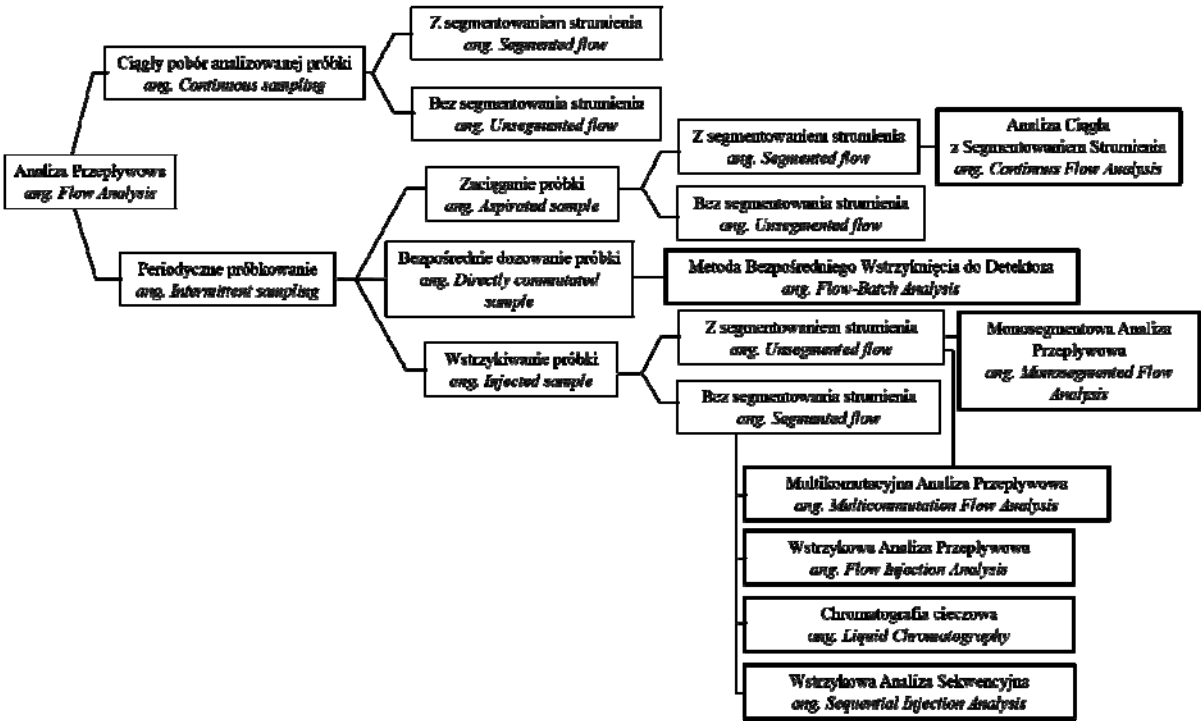
Metody przepływowe można podzielić ze względu na konstrukcję aparatury pomiarowej, sposób prowadzenia pomiaru, stosowane metody detekcji czy też obszar zastosowań danej metody [11]. Wśród technik przepływowych najczęściej używane są: ciągła analiza przepływowa (CFA, ang. *Continuous Flow Analysis*), segmentowa analiza przepływowa (SMA, ang. *Segmented Flow Analysis),* wstrzykowa analiza przepływowa (FIA, ang. *Flow Injection Analysis*) oraz wstrzykowa analiza sekwencyjna (SIA, ang. *Sequential Injection Analysis*). Należy jednak pamiętać, że poza wymienionymi technikami istnieje jeszcze szereg

innych, które również zaliczane są do technik analizy przepływowej.

Pierwszej klasyfikacji metod przepływowych, ze względu na sposób wprowadzania próbki (ciągły lub periodyczny) oraz ze względu na charakter płynącego strumienia cieczy (z i bez segmentowania strumienia cieczy gazem, zazwyczaj powietrzem) dokonał Van der Linden [16], a następnie opisał Zagatto [19]. W roku 2012 podział ten został rozszerzony przez Diniz [2] o metodę bezpośredniego wstrzyknięcia do detektora (BIA, ang. *Batch Injection Analysis*). Podział ten przedstawiono na rys. 1.

Metody, w których próbka pobierana jest w sposób ciągły stosuje się najczęściej w analizie procesowej, umożliwiając tym samym ciągły monitoring stężenia analitu. W skali laboratoryjnej zdecydowanie częściej stosowane są metody z próbkowaniem periodycznym. W metodach ciągłych z segmentowaniem strumienia cieczy, w celu ograniczenia dyspersji próbki w trakcie przepływu, do przewodów wprowadza się pęcherzyki powietrza. Metoda wstrzykowej analizy przepływowej polega na wstrzykiwaniu określonej objętości próbki do nośnika, który płynie przez układ w sposób ciągły, natomiast we wstrzykowej analizie sekwencyjnej do układu wprowadzane są kolejno strefy próbki i odczynników, które podczas wprowadzania oraz po zmianie kierunku przepływu I skierowaniu segmentu do układu detekcyjnego ulegają mieszaniu, umożliwiając tym samym zajście reakcji chemicznej pozwalającej na przeprowadzenie pomiaru sygnału dla analitu. Metoda bezpośredniego wstrzyknięcia do detektora polega na dozowaniu niewielkiej ilości próbki bezpośrednio na czułą powierzchnię elementu detekcyjnego. W ostatnim czasie popularna stała się analiza ze wstrzykiwaniem zawiesiny cząstek stałych (BFIA, ang. *Bead Flow Injection Analysis*), która pozwala na wzbogacanie i detekcję analitu na powierzchni cząstek stałych [11]. Do technik przepływowych, które charakteryzują się innowacyjnymi rozwiązaniami konstrukcyjnymi należą również układy multikomutacyjne, które stanowią alternatywę dla klasycznych technik analizy przepływowej. Zaliczamy do nich: multikomutacyjną analizę wstrzykowo-przepływową (MCFIA, ang. *Multicommutated Flow Injection Analysis*), wielostrzykowkową analizę wstrzykowo-przepływową (MSFIA, ang. *Multi-Syringe Flow Injection Analysis*) oraz układy przepływowe składające się z mikropomp elektromagnetycznych (MPFSs, ang. *Multi-Pumping Flow Systems*) [1].

Duża różnorodność sposobów przygotowywania próbki i pomiaru sygnału analitu w trakcie przepływu jest możliwa dzięki odpowiednim rozwiązaniom konstrukcyjnym zarówno pojedynczych elementów jak i ich zestawieniu w układ przepływowy. W artykule zaprezentowano wybrane rozwiązania instrumentalne, zaczynając od podstawowych zaworów umożliwiających wprowadzanie określonych objętości próbki i reagentów do układu, a kończąc na innowacyjnych podejściach, które pozwoliły na usprawnienie całej procedury analitycznej I polepszenie parametrów analitycznych opracowanych metod przepływowych.

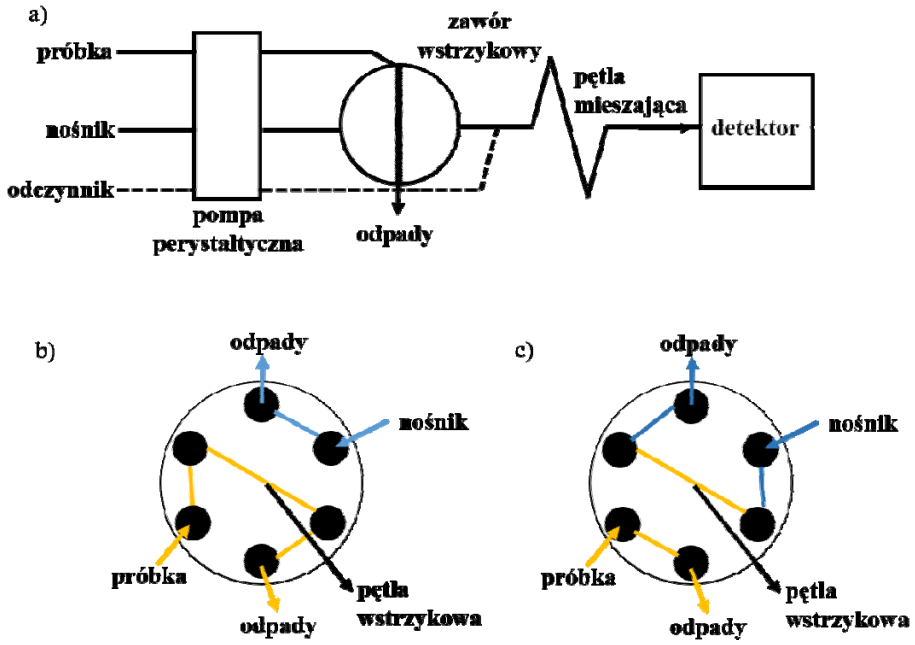


Rys. 1. Podział metod analizy przepływowej wg [2, 16, 19].

Opis zagadnienia

W zależności od stopnia zmechanizowania techniki analizy przepływowej można podzielić na trzy główne grupy: wstrzykową analizę przepływową, wstrzykową analizę sekwencyjną oraz technikę z wykorzystaniem zaworu typu *Lab-on-valve* [17]. Stopniowe wprowadzanie do układów przepływowych nowych elementów tj. zaworów elektromagnetycznych, pulsowych pomp elektromagnetycznych oraz modułów wielostrzykawkowych spowodowało wyodrębnienie grupy tzw. układów multikomutacyjnych.

Podstawowy układ wstrzykowo-przepływowy (rys. 2a) składa się z pompy (najczęściej perystaltycznej), która umożliwia przepływ nośnika poprzez kolejne elementy układu FIA, tj. zawór wstrzykowy i pętlę mieszającą do detektora. Możliwość kontrolowania i utrzymania stałego natężenia przepływu podczas analizy roztworów wzorcowych i próbki powoduje, że wszystkie roztwory są przenoszone w ten sam sposób od momentu wstrzyknięcia, aż do dotarcia do detektora, co oznacza, że ulegają dyspersji w takim samym stopniu. Kalibracja przeprowadzona przy użyciu techniki FIA może być stosowana do oznaczenia analitu w próbkach nawet, jeśli nie zostały osiągnięte stany równowagi zachodzących reakcji chemicznych. Próbka wprowadzana jest do układu przepływowego za pomocą zaworu wstrzykowego, który przedstawiono na rys. 2b,c. Zawór ten działa w dwóch pozycjach: pozycji napełnianie (rys. 2b) i pozycji wstrzyknięcie (rys. 2c). W pozycji napełnianie próbka wprowadzana jest do pętli wstrzykowej, a jej nadmiar kierowany jest na odpady. Po zmianie pozycji zaworu następuje wstrzyknięcie ściśle określonej objętości próbki do strumienia nośnika, który umożliwia przepływ segmentu do detektora i rejestrację charakterytycznego piku.

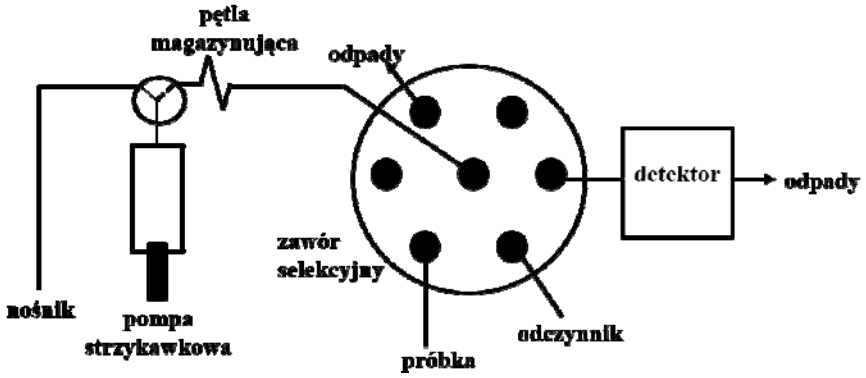


Rys. 2. a) Schemat układu wstrzykowo-przepływowego; schemat zaworu wstrzykowego b) w pozycji napełnianie, c) w pozycji wstrzyknięcie.

Głównym elementem układów wstrzykowo-sekwencyjnych (rys. 3) jest zawór selekcyjny. Jego środkowy port wlotowy jest połączony z pompą strzykawkową z krokowym napędem silnikowym. Ten rodzaj pompy wykorzystywany jest do pobierania ściśle określonych ilości roztworów próbki i odczynników do pętli magazynującej. Po zmianie kierunku pracy pompy segment złożony z próbki i odczynników (niekiedy ograniczony segmentami powietrza w celu uniknięcia dyspersji) kierowany jest przez zawór do układu detekcyjnego. Wszystkie parametry układu takie jak np. pozycje zaworu selekcyjnego, wartości natężenia przepływu roztworów podczas wprowadzania próbki i odczynników do pętli magazynującej i transportu do układu pomiarowego, a także gromadzenie danych są programowane i sterowane komputerowo. W przeciwieństwie do techniki wstrzykowo-przepływowej, technika SIA nie wymaga ciągłego przepływu próbki i odczynników przez układ, co zdecydowanie ogranicza ich użycie, a także minimalizuje ilość powstających odpadów.

Jednym z głównych kierunków rozwoju metod analitycznych jest poprawa parametrów analitycznych opracowywanych metod. Coraz większe wymagania środowiskowe powodują, iż konieczne jest wyznaczanie analitów na coraz niższych poziomach stężeń. W tym celu stosowane są różnego rodzaju moduły, które pozwalają na wzbogacanie analitu. Rozwój analiz przepływowych związany jest również z miniaturyzacją pozwalającą na ograniczenie zużycia próbki jak i ilości

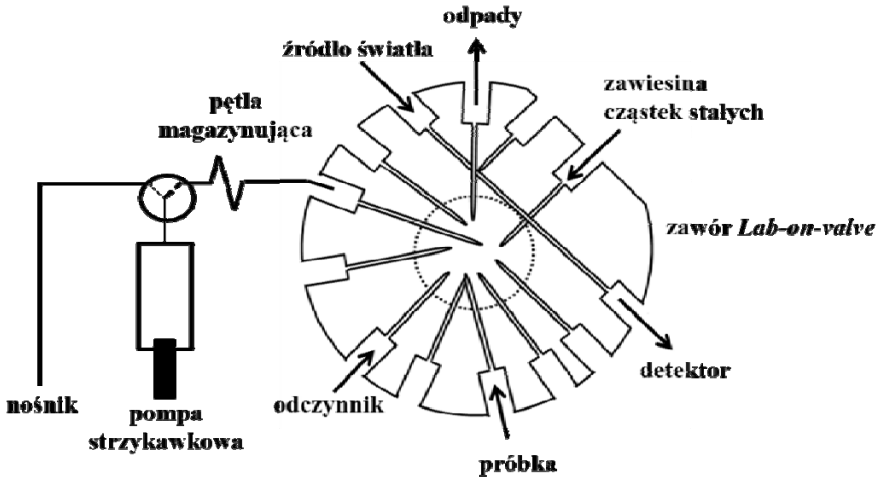
powstających odpadów. Nowatorskim podejściem spełniającym te wymagania jest zastosowanie zaworu typu *Lab-on-valve*, który umożliwia m.in. wzbogacanie analitu bezpośrednio w zaworze.



Rys. 3. Schemat układu wstrzykowo-sekwencyjnego.

Zawór typu *Lab-on-valve* został po raz pierwszy zaproponowany przez Ruzickę [13]. Poprawność jego działania została sprawdzona poprzez wykonanie szeregu testów z zastosowaniem barwników, a następnie zastosowano go do oznaczenia fosforanów, w testach enzymatycznej aktywności proteazy oraz w testach interakcji bioligandu immunoglobiny G na podstawie jego interakcji z białkiem G unieruchomionym na zawiesinie złoża stałego sefarozy [13].

Główną zaletą zaworu typu *Lab-on-valve* jest fakt, iż operacje związane z pobraniem próbki, jej rozcieńczeniem, mieszaniem z reagentami, a także pomiar sygnału analitycznego mogą być wykonane, w dowolnej kolejności, bezpośrednio w systemie kanałów zaworu. Kanały oraz komórka pomiarowa zaworu są wykonane z monolitycznego materiału zapewniającego niezmienne ułożenie kanałów na wszystkich etapach przygotowania próbki jak i pomiary jej sygnału, co zapewnia powtarzalność mikroprzepływów kontrolowanych zewnętrznymi modułami. Schemat układu przepływowego z zastosowaniem zaworu typu *Lab-on-valve* przedstawiono na rys. 4. Podobnie jak we wstrzykowej analizie sekwencyjnej centralny port zaworu połączony jest poprzez pętlę magazynującą z pompą strzykawkową, która pozwala na kontrolowanie przepływu segmentu próbki i reagentów. W ten sposób, za pośrednictwem środkowego kanału i dzięki zmianom pozycji zaworu możliwe jest zaciąganie ściśle określonych objętości roztworów do pętli magazynującej. Po zmianie kierunku pracy pompy strzykawkowej utworzone segmenty są kierowane w stronę elementu zaworu połączonego z układem detekcyjnym. W trakcie przepływu poszczególne segmenty częściowo mieszają się ze sobą umożliwiając tym samym zajście reakcji chemicznej. Możliwość zastosowania detekcji bezpośrednio „na zaworze" jest charakterystyczne dla zaworu typu *Lab-on-valve*. W tym samym module możliwe jest zastosowanie detekcji spektrofotometrycznej, fluorymetrycznej, a także pomiarów chemiluminescencyjnych. Ponadto istnieje możliwość dołączenia, poprzez porty zaworu, innych układów detekcyjnych [6].



Rys. 4. Schemat układu z zaworem typu *Lab-on-valve.*

Wzbogacanie analitu w zaworze typu *Lab-on-valve* możliwe jest w dwóch opcjach. W pierwszej z nich wzbogacanie odbywa się na sorbencie stałym unieruchomionym w komórce pomiarowej zaworu *Lab-on-valve*. Przykładem zastosowania tego rozwiązania jest spektrofotometryczna metoda specjacyjnego oznaczania żelaza [15]. W badaniach jako system μSI-LOV zastosowano komercyjnie dostępny FIAlab3500 (FIAlab Instruments) składający się z dwukierunkowej pompy strzykawkowej, pętli magazynującej oraz zaworu typu *Lab-on-valve*. System detekcyjny złożony był ze spektrofotometru USB 2000 Ocean Optics CCD (Ocean Optics, USA), światłowodów i lampy halogenowej. Kolumnę ze złożem sorbentu otrzymano poprzez upakowanie ziaren kwasu nitrylotrioctowego (NTA) pomiędzy dwa światłowody. Poszczególne elementy układu połączono teflonowymi przewodami o średnicy wewnętrznej 0,8 mm. W pierwszym kroku całej procedury pomiarowej pompę strzykawkową napełniano wodą, a następnie pobierano próbkę (lub roztwór wzorcowy) i kierowano do komórki pomiarowej upakowanej NTA, w której analit wzbogacano na złożu sorbenta. Następnie do pętli magazynującej wprowadzano reagent Hmpp (3-hydroksy-1(H)-2-metylo-4-pirydynon) i po zmianie kierunku pracy pompy strzykawkowej odczynnik kierowano do kolumny w celu związania Fe(III) w barwny kompleks stanowiący podstawę oznaczania. W przypadku oznaczania żelaza całkowitego przed i za segment próbki wprowadzano również niewielką objętość H_2O_2. Opisana metoda posłużyła do oznaczania Fe(III) i żelaza całkowitego w próbkach wód ze śródlądowych i przybrzeżnych terenów kąpielowych. Wprowadzenie wzbogacania analitu pozwoliło na otrzymanie granicy wykrywalności LOD na poziomie 0,9 $\mu g \cdot L^{-1}$.

Zdecydowanie częściej wzbogacanie analitu w zaworze typu *Lab-on-valve* prowadzone jest na zawiesinie cząstek stałych (BFIA), które wstrzykiwane są do układu. Zastosowanie zaworu *Lab-on-valve* okazało się przełomowym w technice BFIA, o czym świadczy liczba dostępnych w literaturze przykładów zastosowań tego typu rozwiązań instrumentalnych. W najprostszej wersji techniki BFIA mikrocząstki wstrzykiwane są do przewodu, w którym są unieruchamiane w wybranych miejscach. Następnie przez sorbent przepuszczany jest roztwór próbki, którego składniki reagują z grupami funkcyjnymi na powierzchni sorbentu. Zatrzymywany analit może być oznaczany spektrofotometrycznie bezpośrednio lub po reakcji z odpowiednimi odczynnikami. W niektórych rozwiązaniach analit jest wymywany, a następnie oznaczany w komórce pomiarowej zaworu. W ostatnim etapie zawiesina cząstek stałych transportowana jest do innego miejsca w układzie lub kierowana na odpady. Charakterystyczną cechą techniki BFIA jest możliwość zmechanizowania etapu odnawiania reaktywnej fazy stałej, co stanowi niewątpliwie główną zaletę tej techniki dając tym samym możliwość rozwoju nowych metod, w których analit jest oznaczany po selektywnym wzbogaceniu na złożu sorbenta. Układ z zaworem *Lab-on-valve* i wzbogacanie analitu na zawiesinie cząstek stałych zastosowano m.in. do oznaczenia żelaza [4], kadmu, cynku i miedzi [14] oraz śladów miedzi [18].

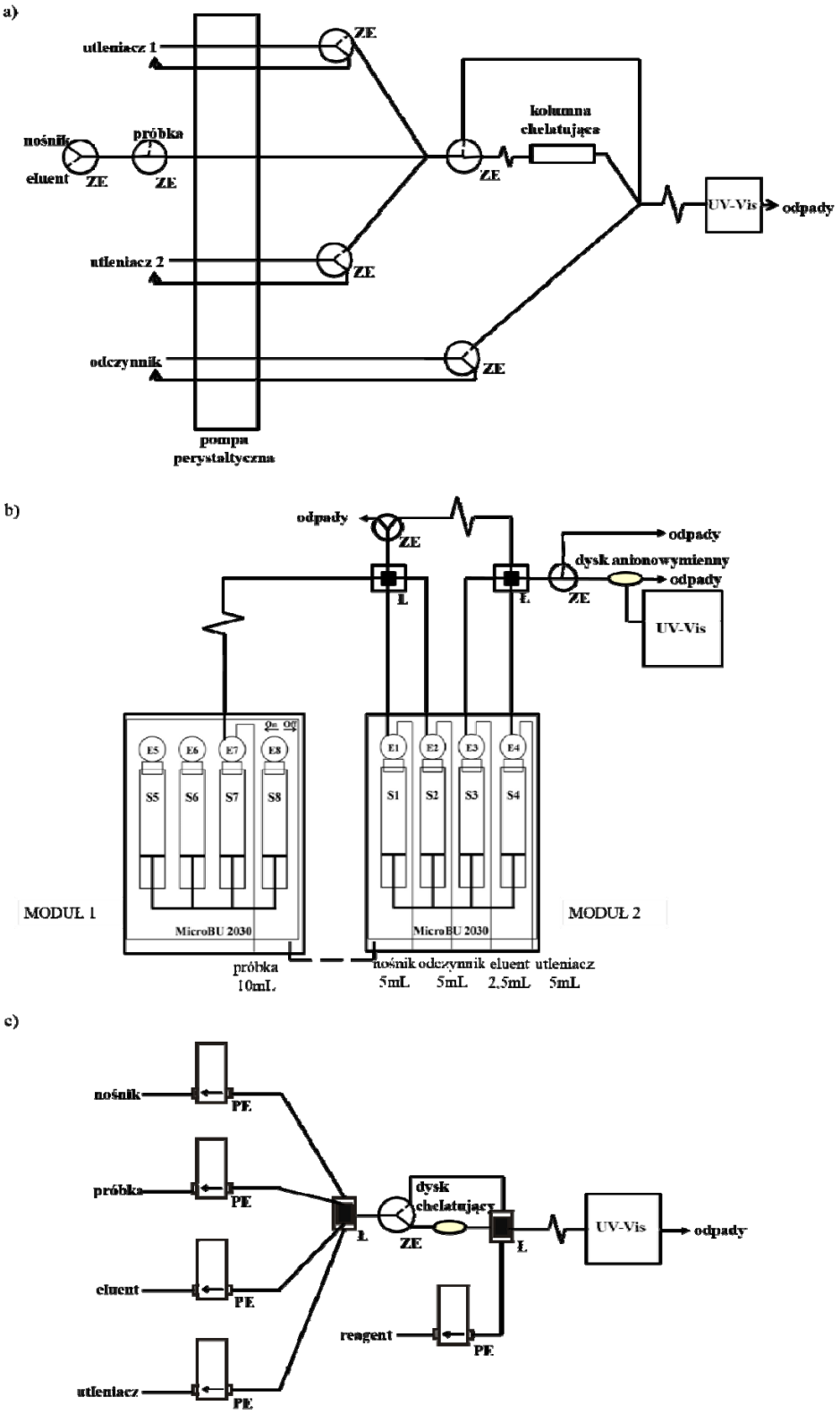
Techniki multikomutacyjne to grupa metod, które charakteryzują się różnorodnością i innowacyjnością pod względem zastosowanych modułów przepływowych. Liczba publikacji przeglądowych dotyczących tego typu modułów wskazuje na rosnące zainteresowanie tym rodzajem technik. Techniki multikomutacyje dotyczą układów przepływowych składających się z elementów sterowanych komputerowo. Działanie układu jest tak programowane, że kolejne etapy przygotowania próbki są niezależne [12]. Główny rozwój wszystkich technik multikomutacyjnych związany jest z ich osiągnięciami metodologicznymi i aplikacyjnymi. W literaturze można znaleźć liczne zastosowania technik MCFIA, MSFIA oraz MPFSs w oznaczeniach środowiskowych, farmaceutycznych, przemysłowych, biologicznych, a także do analizy próbek żywności [3]. Na rys. 5 przedstawiono proponowane rozwiązania instrumentalne zastosowane do jednoczesnego oznaczania Fe(II) I Fe(III). Podstawą wszystkich trzech technik jest ta sama metoda analityczna i detekcja spektrofotometryczna, a różnicę stanowią zastosowane rozwiązania instrumentalne układu przepływowego [7]. W zależności od rozwiązania uzyskano różne parametry analityczne opracowanych metod. Podstawę oznaczenia stanowiła reakcja Fe(III) z tiocyjanianem amonu, natomiast żelazo całkowite oznaczano po utlenieniu Fe(II) do Fe(III) za pomocą H_2O_2. Cechą wspólną wszystkich układów była również możliwość wzbogacania analitów na fazie stałej.

Podstawowymi elementami, które zostały zastosowane w multikomutacyjnym układzie wstrzykowo-przepływowym (MCFIA) przedstawionym na rys. 5a były trójkierunkowe zawory elektromagnetyczne. Przepływ roztworów z odpowiednim natężeniem umożliwiła pompa perystaltyczna wraz z przewodami Tygon o średnicy wewnętrznej 0,89 mm. Połączenia poszczególnych elementów było możliwe dzięki zastosowaniu teflonowych przewodów o średnicy wewnętrznej 0,8 mm i czterodrożnych łączników ze szkła akrylowego. Do wzbogacania analitów posłużyła kolumna chelatująca, którą przez pomiarami przepłukiwano kwasem azotowym(V) [10].

Wielostrzykawkowa analiza wstrzykowo-przepływowa (MSFIA) stanowi kolejny przykład analizy multikomutacyjnej (rys. 5b). Podstawowy element tego układu przepływowego stanowią układy pomp strzykawkowych z programowalną wartością natężenia przepływu podczas wprowadzania próbki do układu przepływowego (poprzez zasysanie) i następnie do układu pomiarowego (pompowanie). W górnej części strzykawek umieszczono trójkanałowe zawory elektromagnetyczne, umożliwiające wprowadzanie i dozowanie roztworu ze strzykawek różnymi kanałami. Dodatkowo, w celu odpowiedniego kierowania roztworów w układzie zastosowano dwa trójkanałowe zawory elektromagnetyczne [9].

Jednym z elementów wprowadzonych w ostatnich latach do układów wstrzykowo-przepływowych są mikropompy elektromagnetyczne (MPFSs). Mikropompy elektromagnetyczne, w zależności od sposobu zastosowania mogą pracować jako pompy, służąc do wprowadzania do układu strumienia cieczy lub jako

urządzenia dozujące – do wprowadzania do układu z określoną dokładnością precyzją, określonych, niewielkich porcji roztworów bez konieczności stosowania dodatkowej pompy. W przedstawionym na rys. 5c układzie MPFSs zastosowano pięć mikropomp elektromagnetycznych oraz elektromagnetyczny zawór kierunkowy.



Rys. 5. Schematy różnych rozwiązań układów multikomutacyjnych przeznaczonych do analizy specjacyjnej żelaza; Ł – łącznik: a) Schemat układu układu wstrzykowo-przepływowego złożonego z zaworów elektromagnetycznych; ZE – zawór elektromagnetyczny [10]; b) Schemat wielostrzykawkowego układu wstrzykowo-przepływowego; S1 – S8 – strzykawki, E1 – E8 – zawory elektromagnetyczne [9]; c) Schemat układu wstrzykowo-przepływowego złożonego z mikropomp elektromagnetycznych; PE – pompa elektromagnetyczna [8].

Pompy zastosowane w badaniach umożliwiły dozowanie 8 µL nośnika, eluenta i utleniacza oraz 20 µL próbki. Autorzy podkreślają jednak, iż objętość roztworów, które dozują mikropompy elektromagnetyczne powinna być sprawdzana, gdyż w trakcie użytkowania może ulec pewnym zmianom w stosunku do objętości deklarowanej przez producenta. Wszystkie elementy układu były programowane i kontrolowane z pozycji komputera [8].
We wszystkich typach układów przepływowych, przepływ nośnika i pozostałych roztworów możliwy jest dzięki zastosowaniu różnego typu pomp. Do napędzania strumienia nośnego i odczynników przy stałych natężeniach przepływu najczęściej wykorzystywane są pompy perystaltyczne. W tym przypadku wartość natężenia przepływu roztworu zależy od średnicy wewnętrznej przewodów i prędkości obrotowej wału pompy. Szczególną zaletą tego rodzaju pomp jest możliwość wymuszania przepływu strumieni roztworów z różnym natężeniem w kilku przewodach jednocześnie, ograniczeniem – pulsacje przepływu, stosunkowo szybkie zużywanie przewodów i możliwość zmiany przepływu przy zużywaniu przewodu pompy. Ponadto pompy te nie umożliwiają dozowania ściśle określonych objętości cieczy, dlatego stosowane są zazwyczaj w układach z zaworami wstrzykowymi. W układach wstrzykowo-przepływowych o takiej konfiguracji możliwe jest otrzymanie precyzyjnych i dokładnych wyników analitycznych. W układach wstrzykowo-sekwencyjnych, do wprowadzania ściśle określonych objętości cieczy do układu i wymuszania przepływu strumienia cieczy ze stałą, określoną wartością stosuje się pompy tłokowe lub strzykawkowe. Zaletą zastosowania pomp tego typu jest możliwość ścisłego kontrolowania wartości natężenia przepływu roztworu oraz brak pulsacji przepływu, natomiast ograniczenie do zastosowań w układach przepływowych stanowi konieczność użycia osobnych pomp do wymuszenia przepływu kilku strumieni roztworów. Ponadto pompy strzykawkowe mają ograniczoną pojemność, w związku z czym zachodzi konieczność ich okresowego napełniania, co powoduje wydłużenie czasu pojedynczej analizy. Ograniczenia te zostały częściowo zmniejszone poprzez wprowadzenie pomp wielostrzykawkowych. Generalnie układy wstrzykowo-sekwencyjne poprzez ściśle kontrolowany i okresowy przepływ roztworów umożliwiają znaczne ograniczenie zużycia roztworów w stosunku do układów wstrzykowo-przepływowych jak również otrzymywanie wyników analitycznych z dobrą precyzją i dokładnością. Najprostsze rozwiązanie instrumentalne w układach wstrzykowo-przepływowych stanowią mikropompy elektromagnetyczne. Główne zalety ich wykorzystania to znaczne ograniczenie zużycia roztworów i produkcji odpadów, skrócenie czasu analiz oraz małe koszty układów przepływowych [5]. Jednak urządzenia te posiadają ograniczenia polegające na możliwości dozowania tylko jednej objętości roztworu przez daną pompę i konieczności rekalibracji pomp w konkretnych układach przepływowych (gdyż objętość cieczy, którą dozują może zmieniać się w trakcie użytkowania oraz być różna przy rożnych konfiguracjach układów), tak aby możliwe było otrzymanie wyników analitycznych z założoną dokładnością i precyzją.

Podsumowanie

W pracy przedstawiono wybrane rozwiązania instrumentalne stosowane w różnych technikach analizy przepływowej. Techniki te wprowadzono do praktyki analitycznej głównie w celu mechanizacji etapu przygotowania próbki do etapu detekcji oraz dostarczenia jej do układu pomiarowego. Nastąpił szybki rozwój technik analizy przepływowej przede wszystkim pod kątem instrumentalnym, ale również ze względu na sposób interpretacji sygnału analitycznego rejestrowanego w układach przepływowych. Rozwój ten spowodował, że wiele oznaczeń analitycznych wykonywanych tradycyjnie w układzie stacjonarnym można obecnie prowadzić w układach przepływowych. Opracowano też wiele znormalizowanych metod oznaczeń analitycznych realizowanych w trybie przepływowym. Przy wyborze danej techniki analizy przepływowej oraz konkretnych rozwiązań instrumentalnych do realizacji określonej metody analitycznej należy zwrócić uwagę na rodzaj techniki detekcji, dostępność próbki, toksyczność i koszt odczynników, rodzaj odpadów, liczbę próbek przeznaczonych do oznaczeń, czas konieczny do wykonania analiz jak również oczekiwaną precyzję i dokładność oznaczeń. Informacje te będą pomocne przy wyborze określonej techniki analizy przepływowej. Rozwiązania instrumentalne stosowane w technikach analizy przepływowej umożliwiają zwiększenie szybkości analiz, ograniczenie zużycia próbek i odczynników oraz produkcji odpadów, zmniejszenie kosztów analiz jak również ograniczenie ryzyka narażenia personelu laboratoryjnego na substancje toksyczne. Wykorzystanie układów przepływowych do celów analitycznych jest korzystne także ze względu na fakt, że w określonych warunkach ich zastosowanie może przyczynić się do zmniejszenia wartości osiąganych wartości granic oznaczalności oraz do polepszenia precyzji i dokładności oznaczeń. Zalety te wpisują się w założenia tzw. Zielonej Chemii Analitycznej.

Literatura

1. Cerdà, V., Pons, C., Multicommutated Flow Techniques for Developing Analytical Methods, *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 2006, 25, pp. 236–242.
2. Diniz, P., Farias de Almeida, L., Harding, D., Araujo, M., Flow-Batch Analysis, *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 2012, 35, pp. 39–49.

3. Feres, M., Fortes, P., Zagatto, E., Santos, J., Lima, J., Multi-commutation in Flow Analysis: Recent Developments and Applications, *Analytica Chimica Acta*, 2008, 618, pp. 1–17.
4. Horstkotte, B., Chocholouš, P., Solich, P., 2016. Large Volume Preconcentration and Determination of Nanomolar Concentrations of Iron in Seawater Using a Renewable Cellulose 8-Hydroquinoline Sorbent Microcolumn and Universal Approach of Post-Column Eluate Utilization in a Lab-on-valve System, *Talanta*,2016, 150, pp. 213–223.
5. Lapa, R., Lima, J., Reis, B., Santos, J., Zagatto, E., Multi-pumping in Flow Analysis: Concepts, Instrumentation, Potentialities, *Analytica Chimica Acta*, 2002, 466, pp. 125–132.
6. Miro, M., Hansen, E., Recent Advances and Future Prospects of Mesofluidic Lab-on-a-valve Platforms in Analytical Sciences – A Critical Review, *Analytica Chimica Acta*, 2012, 750, pp. 3-15.
7. Pons, C., Forteza, R., Cerda, V., Rangel, A., The Application of Multicommutated Flow Techniques to the Determination of Iron, *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 2006, 25, pp.: 583–588.
8. Pons, C., Forteza, R., Cerda, V., Multi-Pumping Flow System for the Determination, Solid-Phase Extraction and Speciation Analysis of Iron, *Analytica Chimica Acta*, 2005, 550, pp. 33–39.
9. Pons, C., Forteza, R., Cerda, V., The Use of Anion-Exchange Disks in an Optrode Coupled to a Multi-Syringe Flow-Injection System for the Determination and Speciation Analysis of Iron in Natural Water Samples, *Talanta*, 2005, 66, pp. 210–217.
10. Pons, C, Miró, M., Becerra, E., Estela, J, Cerdà, V., An Intelligent Flow Analyser for the in-Line Concentration, Speciation and Monitoring of Metals at Trace Levels, *Talanta*, 2004, 62, pp. 887–895.
11. Pyrzyńska, K., Poboży, E., Trojanowicz, M., Analiza Przepływowa W Ochronie środowiska. w Nowe Horyzonty i Wyzwania w Analityce i Monitoringu środowiskowym, edytor: Namieśnik J., Chrzanowski W., Szpinek P. Gdańsk. Wydawnictwo Centrum Doskonałości Analityki i Monitoringu Środowiskowego (CEEAM), 2003, s. 370–416.
12. Rocha, F, Reis, B., Zagatto, E., Lima, J., Lapa, R, Santos, J., Multicommutation in Flow Analysis: Concepts, Applications and Trends, *Analytica Chimica Acta*, 2002, 468, pp. 119–131.
13. Ruzicka, J., Lab-on-valve: Universal Microflow Analyzer Based on Sequential and Bead Injection, *Analyst*, 2000, 125, pp. 1053–1060.
14. Santos, I., Mesquita, R. Rangel, A., Micro Solid Phase Spectrophotometry in a Sequential Injection Lab-on-valve Platform for Cadmium, Zinc, and Copper Determination in Freshwaters, *Analytica Chimica Acta*, 2015, 891, pp. 171–178.
15. Suarez, R., Mesquita, R., Rangel, M., Cerda, V., Rangel, A., Iron Speciation by Microsequential Injection Solid Phase Spectrometry Using 3-Hydroxy-1(H)-2-Methyl-4-Pyridinone as Chromogenic Reagent, *Talanta*, 2015, 133, pp. 15–20.
16. Van der Linden, W.E., Classification and Definition of Analytical Methods Based on Flowing Media, *Pure and Applied Chemistry*, 1994, 66, pp. 2493–2500.
17. Yu, Y.L., Jiang, Y., Chen M.L., Wang, J.H., Lab-on-valve in the Miniaturization of Analytical Systems and Sample Processing for Metal Analysis, *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 2011, 30, pp. 1649–1658.
18. Yu, Y.L., Jiangb, Y., He, R.H., Development of a Miniature Analytical System in a Lab-on-valve for Determination of Trace Copper by Bead Injection Spectroscopy, *Talanta*, 2012, 88, pp. 352–357.
19. Zagatto, E., Staden, J., Maniasso, N., Stefan, R., Marshall, G., Information Essential for Characterizing a Flow-Based Analytical System., *Pure Appl. Chem*., 2002, 74, pp. 1479–1487.