

Ogólnopolska konferencja naukowa
Jakość w chemii analitycznej **3**

STRESZCZENIA PLAKATÓW

1. WYKORZYSTANIE WYNIKÓW MIĘDZYLABORATORYJNYCH BADAŃ BIEGŁOŚCI FAPAS W LABORATORIUM BADANIA ŻYWNOSCI I ŚRODOWISKA

Monika Obara, Agnieszka Cozel-Kasperek, Anna Sobolewska
Instytut Przemysłu Mięsnego i Tłuszczowego w Warszawie

Laboratorium Badania Żywności i Środowiska Instytutu Przemysłu Mięsnego i Tłuszczowego w Warszawie posiada wdrożony system jakości zgodny z normą PN-EN ISO/IEC 17025:2001, potwierdzony certyfikatem akredytacji nr AB 553 nadanym dnia 26.11.04 przez Polskie Centrum Akredytacji.

Udział Laboratorium w badaniach biegłości FAPAS jest spełnieniem wymagań normy PN-EN ISO/IEC 17025:2001 oraz dokumentów Polskiego Centrum Akredytacji: DA-05 „Polityka Polskiego Centrum Akredytacji dotycząca wykorzystywania badań biegłości / porównań międzylaboratoryjnych w procesach akredytacji i nadzoru laboratoriów” wyd. 2 z 31.03.04 r. oraz DAB-06 „Obowiązkowe uczestnictwo w badaniach biegłości.” wyd. 1 z 01.09.04 r.

Organizatorem międzynarodowych badań biegłości FAPAS (Food Analysis Performance Assessment Scheme) od roku 1990 jest Central Science Laboratory z Wielkiej Brytanii. Do badań biegłości wykorzystywany jest jednorodny materiał, który jest rozsyłany do laboratoriów biorących udział w danej turze badań. Laboratoria uczestniczące w badaniach w ściśle określonym terminie wykonują oznaczenia jednego lub kilku analitów w przesłanym materiale. Wyniki podane są przez organizatora badań statystycznej obróbce danych. Na podstawie tego opracowania każde laboratorium otrzymuje indywidualne opracowanie dotyczące swoich kompetencji w zakresie wykonywanych badań. CSL prowadzi badania biegłości zgodnie z przewodnikiem ISO/IEC 43 – 1:1997 oraz ILAC Guide G13:2000.

Laboratorium Badania Żywności i Środowiska bierze czynny udział w badaniach biegłości FAPAS od roku 1998. Przez wszystkie te lata uczestniczyło w około 100 badaniach, analizowało wiele wyróżników w różnych matrycach. Główne matryce badane przez Laboratorium to: tłuszcz roślinny, sos sojowy, proszek mleczny, krab w puszcze, ryba w puszcze, chleb sproszkowany, konserwa mięsna, biszkopty, parmezan, ziarno słonecznika, wino, płatki zbożowe, kawa, rodzynki. Wyróżniki analizowane odpowiednio w wyżej wymienionych matrycach to: liczba nadtlenkowa, kwasowość, liczba jodowa, liczba anizydynowa, PAHs, OC Pesticides & PCBs, kwasy nasycone, kwasy jednonasycone, kwasy wielonasycone, kwasy tłuszczowe trans, BHA, BHT, kwas masłowy, 3-MCPD, glin, ołów, rtęć, wapń, arsen, kadm, miedź, ochratoksyna A.

Informacje uzyskane poprzez uczestnictwo w badaniach biegłości są istotne dla:

- świadomości dotyczącej kompetencji prowadzenia oznaczeń,
- możliwości bieżącej lub okresowej kontroli analizy,
- wykorzystania materiału do walidacji metody.

Na przykładzie wyników z-score, mieszczących się w przedziale od $-2,0$ do $+2,0$, dla wieloletnich badań dotyczących oznaczeń polichlorowanych bifenyli (PCB) i pestycydów chloroorganicznych (OC) w matrycy tłuszczu roślinnego oraz 3-MCPD w matrycy sosu sojowego – prowadzonych metodą chromatografii gazowej, Laboratorium udowadnia swoje kompetencje do wykonywania wymienionych analiz.

2. ZASTOSOWANIE CERTYFIKOWANYCH MATERIAŁÓW ODNIESIENIA I UDZIAŁ W PORÓWNANIACH MIĘDZYLABORATORYJNYCH JAKO ELEMENT OCENY POPRAWNOŚCI METODY ANALITYCZNEJ

Ewa Górecka, Dorota Karmasz, Jacek Retka

Państwowy Instytut Geologiczny, Centralne Laboratorium Chemiczne
e-mail: dorota.karmasz@pgi.gov.pl

Każda metoda analityczna stosowana w laboratorium wymaga potwierdzenia jej poprawności poprzez przeprowadzenie walidacji. Badania takie wykonuje się m.in. w oparciu o analizę certyfikowanych materiałów odniesienia (CRM) oraz udział w porównaniach międzylaboratoryjnych.

Stosując CRM należy mieć na uwadze to aby swoim charakterem odpowiadały badanym próbkom, a uzyskane wyniki mieściły się w przedziale ufności danego materiału. Otrzymanie pozytywnej oceny w badaniach międzylaboratoryjnych jest dodatkowym potwierdzeniem biegłości laboratorium.

Laboratorium CLCh PIG posiada około 600 różnych certyfikowanych materiałów odniesienia i uczestniczy w licznych porównaniach międzylaboratoryjnych takich jak: AQUACHECK (ścieki, gleby), WMO (kwaśne deszcze), ISE – Wageningen (gleby),

IPE – Wageningen (rośliny), SETOC – Wageningen (osady), GeoPT (próbki geologiczne), PHARE (próbki środowiskowe).

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki analiz CRM a także wyniki porównań międzylaboratoryjnych uzyskane dla wybranych technik analitycznych: FAAS, GFAAS, CVAAS, TMGAAS, ICP-MS. Potwierdziły one przydatność w/w metod do analizy różnorodnych materiałów geologicznych i środowiskowych.

3. WEWNĘTRZNE I ZEWNĘTRZNE STEROWANIE JAKOŚCIĄ BADAŃ LABORATORYJNYCH W ZAKRESIE ANALIZ METALI W POWIETRZU ŚRODOWISKA PRACY

W. Matczak

Zakład Zagrożeń Chemicznych, Instytut Medycyny Pracy im. prof. J. Nofera
e-mail: wmatczak@imp.lodz.pl

W pracy przedstawiono zagadnienia zgodności działania laboratorium badawczego, wykonującego badanie zanieczyszczeń powietrza dla celów higieny pracy, z wymaganiami podanymi w pkt. 5.9 normy PN-EN ISO/IEC 17025:2005.

Laboratorium zapewnia jakość wyników badań stosując metody:

- wewnętrznego sterowania jakością (materiały kontrolne, ślepe próbki, nadzór nad wyposażeniem pomiarowo badawczym), obejmujące etap pobierania próbek zanieczyszczeń powietrza na stanowiskach pracy metodą aspiracyjną i analizy w pobranych próbkach szkodliwych metali i ich związków metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej;
- zewnętrznego sterowania jakością: udział 4 razy w roku w badaniach biegłości w zakresie oznaczania metali na filtrach membranowych, w programie Workplace Analysis Scheme for proficiency (WASP), organizowanym przez Health and Safety Laboratory, Wlk. Brytania.

4. ROLA CERTYFIKOWANYCH MATERIAŁÓW ODNIESIENIA W TECHNICIE XRF

Mirosław Burdyl

Instytut Materiałów Ogniotrwałych

5. BADANIA BIEGŁOŚĆ – OZNACZANIE ZIELENI MALACHITOWEJ W MIĘŚNIACH RYB

Kamila Mitrowska, Andrzej Posyński, Jan Żmudzki

Zakład Farmakologii i Toksykologii

Państwowy Instytut Weterynaryjny – Państwowy Instytut Badawczy

e-mail: kamitro@piwet.pulawy.pl

Zieleń malachitowa jest syntetycznym barwnikiem trójfenylometanowym, który ze względu na wysoką skuteczność przeciw pasożytniczą znalazł zastosowanie w hodowli ryb. Zarówno zieleń malachitowa (MG) jak i jej główny metabolit, zieleń laukomalachitowa (LMG), wykazują działanie mutagenne, kancerogenne i teratogenne. Z tego względu stosowanie tego barwnika w hodowli ryb jest prawnie zabronione i objęte badaniami kontrolnymi pozostałości.

W celu wyznaczenia odtwarzalności zewnątrzlaboratoryjnej dla opracowanej w Zakładzie Farmakologii i Toksykologii procedury badawczej oznaczania zieleni malachitowej i zieleni leukomalachitowej w mięśniach ryb z wykorzystaniem chromatografii cieczowej z detektorami VIS i FLD zorganizowano badania biegłości z udziałem regionalnych laboratoriów Zakładów Higieny Weterynaryjnej. W tym celu do sześciu laboratoriów ZHW wysłano dwie zakodowane próbki mięśni naturalnie wzbogaconych LMG na dwóch poziomach stężeń wraz ze szczegółową instrukcją postępowania zawierającą informacje o ilości i rodzaju próbek, zakresie badanych związków, zaleceniach postępowania analitycznego, formie przekazania wyników badań i dokumentacji oraz terminie wykonania i przesyłania wyników. W badaniach oceniono sumę MG i LMG, a wyniki oznaczania uzyskane z każdego laboratorium poddano analizie statystycznej zgodnie z międzynarodowym zharmonizowanym protokołem dla badań biegłości w analitycznych laboratoriach chemicznych opracowanym pod auspicjami IUPAC/ISO/AOAC. Dla sumy MG i LMG wyliczono wartość średnią stężenia, odchylenie standardowe i współczynnik zmienności. Wyniki odbiegające odrzucono testem Dixon'a. Dla każdego laboratorium obliczono wartości z-score. W ocenie laboratoriów przyjęto następującą interpretację wartości z-score:

- wartość w zakresie od -2 do +2, wyniki laboratorium ocenia się jako zadowalające, dobre,
- wartość bezwzględna między 2 a 3, wyniki ocenia się jako wątpliwe,
- wartość niższa od -3 lub wyższa od +3 wskazuje na wyniki niezadowalające, złe.

W pierwszej próbce poziom stężenia MG i LMG był bliski granicy oznaczalności i tylko dwa laboratoria wykazały obecność barwnika. Natomiast w przypadku drugiej próbki wszystkie laboratoria uzyskały satysfakcjonujący wynik z-score potwierdzając biegłość w oznaczaniu MG i LMG w mięśniach ryb.

6. BADANIA BIEGŁOŚCI W ZAKRESIE OZNACZANIA ZAWARTOŚCI PESTYCYDÓW CHLOROORGANICZNYCH I KONGENERÓW PCB W ŻYWNOSCI ZWIERZĘCEGO POCHODZENIA

Alicja Niewiadowska, Stanisław Semeniuk

Zakład Farmakologii i Toksykologii,
Państwowy Instytut Weterynaryjny – Państwowy Instytut Badawczy

Badanie biegłości jest to określenie zdolności laboratorium analitycznego do wykonywania badań, na podstawie udziału w międzylaboratoryjnych badaniach porównawczych. Nadrzędnym celem badania biegłości jest uzyskanie pewności, że laboratorium uzyskuje wiarygodne wyniki w zakresie prowadzonych badań.

W ramach weterynaryjnego programu badań kontrolnych pozostałości chemicznych co roku wykonuje się oznaczenia zawartości pestycydów i kongenerów polichlorowanych bifenyli (PCB), toksycznych pierwiastków i różnych grup leków weterynaryjnych w tkankach i produktach zwierzęcych z terenu całego kraju. System badań od 1984 r. jest pod stałą kontrolą ekspertów reprezentujących Ministerstwo Rolnictwa USA i kraje Unii Europejskiej.

Badania przeprowadzają laboratoria zlokalizowane w PIWet-PIB w Puławach oraz w Zakładach Higieny Weterynaryjnej (ZHW) w Białymstoku, Gdańsku, Katowicach, Poznaniu, Warszawie i Wrocławiu. Laboratoria, wykonujące badania produktów pochodzenia zwierzęcego, podlegają akredytacji w zakresie poszczególnych rodzajów badań, metod badawczych i procedur. Laboratoria zatwierdzone zobowiązane są do stosowania zwalidowanych procedur analitycznych oraz uczestniczenia w badaniach porównawczych krajowych i/lub zagranicznych. Zakład Farmakologii i Toksykologii PIWet-PIB (krajowe laboratorium referencyjne) sprawuje nadzór nad jakością badań wykonywanych w laboratoriach. W oznaczeniach pozostałości pestycydów chloroorganicznych i PCB laboratoria stosują kapilarną chromatografię gazową z detekcją wychwytu elektronów (CGC-ECD).

PIWet-PIB, od 1986 r., cztery razy w roku w odstępach kwartalnych, organizuje badania biegłości dla laboratoriów ZHW. Organizacja tych badań oraz ocena wyników prowadzone są zgodnie z opracowanym programem badań na podstawie zaleceń międzynarodowych organizacji: ISO, IUPAC, AOAC. Etapy programu badań biegłości obejmują: przygotowanie próbek kontrolnych do badań, rozprowadzanie próbek wśród uczestników badań, analizę próbek przez uczestników i przekazanie wyników organizatorowi, analizę statystyczną wyników i ocenę laboratoriów, przygotowanie raportu i omówienie wyników.

PIWet-PIB, jako organizator badań biegłości dla ZHW, od wielu lat regularnie uczestniczy w międzynarodowych badaniach biegłości organizowanych przez Ministerstwo Rolnictwa, Rybołówstwa i Żywności w Anglii w ramach programu FAPAS (Food Analysis Performance Assessment Schemes) oraz programach badań organizowanych przez Laboratoria Referencyjne Unii Europejskiej.

Prowadzone regularnie badania biegłości potwierdzają, że laboratoria dostarczają wiarygodnych wyników (wartości „Z-score” między -2 a +2) a stosowane metody charakteryzują się zadawalającą precyzją (odtwarzalnością) – współczynniki zmienności zgodnie z kryteriami <20%, a odzyski w zakresie od 80 do 110%.

7. WYNIKI KRAJOWYCH BADAŃ MIĘDZYLABORATORYJNYCH OZNACZANIA LEKÓW Z GRUPY FENBENDAZOLU W WĄTROBIE

Piotr Jedziniak, Teresa Szprengier-Juszkiewicz, Małgorzata Olejnik

Zakład Farmakologii i Toksykologii

Państwowy Instytut Weterynaryjny – Państwowy Instytut Badawczy

e-mail: jedzi@piwet.pulawy.pl

Leki z grupy fenbendazolu są szeroko stosowane jako środki przeciwwrobacze w leczeniu zwierząt dostarczających żywności. Fenbendazol jest metabolizowany w organizmie do aktywnego farmakologicznie oksfendazolu, a następnie do sulfonu fenbendazolu (FBZ-SO₂) stanowiącego pozostałość markerową.

Kontrola pozostałości fenbendazolu w żywności pochodzenia zwierzęcego w Polsce jest nadzorowana przez Zakład Farmakologii i Toksykologii PIWet-PIB (Krajowe Laboratorium Referencyjne) i realizowana we współpracy z sześcioma Zakładami Higieny Weterynaryjnej (laboratoria rutynowe). Wszystkie laboratoria uczestniczące w programie badań kontrolnych stosują metodę opracowaną w PIWet-PIB, w której leki z grupy fenbendazolu oznacza się jako sumę pozostałości utlenionych do sulfonu fenbendazolu. Metoda została zwalidowana w laboratorium PIWet-PIB; wyznaczono jej liniowość, granicę wykrywalności i oznaczalności, dokładność i precyzję.

W celu potwierdzenia, że laboratoria terenowe są w stanie uzyskiwać wiarygodne wyniki, porównywalne z wynikami innych laboratoriów, PIWet-PIB przygotował badania międzylaboratoryjne zgodnie z obowiązującymi wymaganiami (1, 2). Materiałem do badań były próbki wątroby wołowej. Każde laboratorium otrzymało trzy próbki: jedną próbkę ślepą oraz dwie próbki, które wzbogacono wzorcem sulfonu fenbendazolu na poziomie 400 µg/kg. Przeprowadzona analiza statystyczna wyników badań homogenności i stabilności materiału wykazały jego przydatność do badań międzylaboratoryjnych.

Wszystkie laboratoria dostarczyły wyniki badań. Analiza wariancji otrzymanych wyników nie wykazała istotnych statystycznie różnic pomiędzy seriami wyników badań międzylaboratoryjnych oraz wartościami otrzymanymi w walidacji metody. Wyliczono wartości z-score dla każdego otrzymanego wyniku. Wszystkie wartości z-score mieściły się w zakresie od -2 do +2. Na tej podstawie uznano, że metoda oznaczania FBZ-SO₂ jest prawidłowo stosowana w laboratoriach wykonujących badania rutynowe.

LITERATURA:

1. Badanie biegłości poprzez porównania międzylaboratoryjne – Projektowanie i realizacja programów badania biegłości. Przewodnik ISO/IEC nr 43 cz.1
2. Thompson M., Wood T.: International Harmonized Protocol for Proficiency Testing of (Chemical) Analytical Laboratories. J AOAC Int 1993, 4, 926-941.

8. PIERWIASTKI ŚLADOWE W ŻYWNOŚCI ZWIERZĘCEGO POCHODZENIA – ZAPEWNIENIE JAKOŚCI BADAŃ

Józef Szkoda, Agnieszka Grzebalska, Jan Żmudzki

Zakład Farmakologii i Toksykologii,

Państwowy Instytut Weterynaryjny-Państwowy Instytut Badawczy

Pierwiastki śladowe takie jak: ołów, kadm, rtęć i arsen jako substancje szkodliwe, stały się jednym z podstawowych elementów programu badań kontrolnych pozostałości chemicznych w żywności zwierzęcego pochodzenia, realizowanego w oparciu o Dyrektywę Rady 96/23/WE. Badania te realizowane są w Zakładzie Farmakologii i Toksykologii PIWet-PIB w Puławach oraz w Zakładach Higieny Weterynaryjnej. Wyniki analiz uzyskane w ramach badań są często podstawą do podejmowania ważnych decyzji administracyjnych. Z tego względu procedury badawcze stosowane w laboratoriach powinny mieć określone parametry walidacyjne a otrzymane wyniki badań wiarygodne. Każde z laboratoriów biorących udział w programie kontroli pozostałości chemicznych w żywności zwierzęcego pochodzenia uzyskało formalne potwierdzenie kompetencji do wykonywania określonych badań poprzez akredytację w Polskim Centrum Akredytacji zgodnie z wymaganiami Polskiej Normy PN-EN ISO/IEC 17025:2001+Ap1:2003.

Wiarygodność uzyskanych wyników badań jest zapewniana poprzez wdrożenie i realizowanie w laboratorium programów sterowania jakością badań, na które składają się: analiza próbek kontrolnych i archiwalnych, certyfikowanych materiałów referencyjnych, regularny udział w porównaniach międzylaboratoryjnych krajowych i międzynarodowych, a także regularne uczestnictwo w szkoleniach i seminariach analitycznych. Zakład Farmakologii i Toksykologii (ZFT) PIWet-PIB w Puławach jako Krajowe Laboratorium Referencyjne od kilku lat uczestniczy w badaniach biegłości organizowanych przez unijne laboratoria referencyjne (Community Reference Laboratory for Residues at the Istituto Superiore di Sanita, Rzym, Włochy; European Commission, Joint Resarche Institute for Reference Materials and Measurments, Geel, Belgia) oraz w ramach Food Analysis Performance Assesment Scheme (FAPAS) w Wielkiej Brytanii. Laboratorium ZFT jest równocześnie organizatorem krajowych badań biegłości, skierowanych do Zakładów Higieny Weterynaryjnej, biorących udział w programie kontroli zawartości pierwiastków toksycznych w żywności zwierzęcego pochodzenia.

Rezultaty prowadzonych badań wskazują, że wszystkie laboratoria dostarczają wiarygodnych wyników.

9. WYNIKI BADAŃ BIEGŁOŚCI LABORATORIÓW WYKONUJĄCYCH ANALIZY CZYNNIKÓW TOKSYCZNYCH W ŚRODOWISKU PRACY

Małgorzata Kula¹, Marek Dobecki²

Zakład Zagrożeń Chemicznych¹, Biuro Zapewnienia Jakości²
Instytut Medycyny Pracy im. Prof. J. Nofera, Łódź

Organizacja programu badania biegłości realizowanego przez Zakład Zagrożeń Chemicznych Instytutu Medycyny Pracy jest zgodna z wymaganiami przewodnika ISO/IEC 43-1 i 43-2: 1997 i dokumentu DA-05 z dnia 31 marca 2004r. wydanego przez Polskie Centrum Akredytacji w zakresie projektowania programu, organizacji i prowadzenia badań.

W programie uczestniczą laboratoria środowiska pracy z terenu Polski.

Program badania biegłości polega na wykonaniu przez laboratoria w tym samym czasie analiz próbek tego samego materiału kontrolnego (badanego). Materiał kontrolny składa się z odpowiedniego dla danego badania i techniki analitycznej (metody) medium pochłaniającego (nośnika) i oznaczanej substancji toksycznej. Zakresy stężeń substancji toksycznych w próbkach kontrolnych odpowiadają wartościom od 0,5 do 5 NDS (Najwyższe Dopuszczalne Stężenie danego czynnika w powietrzu środowiska pracy). W roku kalendarzowym organizowane są 2 rundy kontrolne a rodzaj materiału kontrolnego planowanego do wysyłki ustala organizator. W roku 2006 w badaniach biegłości uczestniczyło 164 laboratoria które wybrały zestaw/y/ substancji żelazo, żelazo-mangan w jednej próbce, amoniak, benzen-toluen w jednej próbce.

Próbki kontrolne przygotowywane były w Zakładzie Zagrożeń Chemicznych, posiadającym akredytację Polskiego Centrum Akredytacji (Zakres Akredytacji Laboratorium Badawczego nr AB 215) na badania substancji toksycznych w środowisku pracy.

Po każdym sprawdzenie kontrolnym otrzymane wyniki analiz próbek kontrolnych opracowywane były statystycznie. Wyniki dla każdej oznaczanej substancji wysyłane były uczestnikom w formie raportu, w którym przedstawiono:

- wyniki obliczeń statystycznych: wartości przypisane, odchylenia standardowe, liczby wyników nietypowych;
- wartości z-score;
- histogramy ze wskazaniem, gdzie znajduje się wynik laboratorium;
- uzyskaną ocenę końcową zadowalającą lub niezadowalającą przedstawioną również w sposób graficzny (ocena jest postępująca tj. umożliwiającą śledzenie kierunku zmian).

Wyniki badań biegłości umożliwiają dokonanie porównania jakości analiz między uczestnikami, a także pozwalają na identyfikację charakteru ujawnionych błędów i podejmowanie właściwych decyzji odnośnie działań zapobiegawczych, korygujących, lub doskonalących.

10. WALIDACJA METODY OZNACZANIA TOKSYCZNYCH KONGENERÓW POLICHLOROWANYCH DIBENZO-P-DIOKSYN I DIBENZOFURANÓW W MLEKU

Radosław Lizak, Jadwiga Piskorska-Pliszczyńska, Jarosław Rachubik,
Małgorzata Warenik

Pracownia Ochrony Radiologicznej i Badań Izotopowych,
Państwowy Instytut Weterynaryjny – Państwowy Instytut Badawczy

Wymagania analityczne oznaczania toksycznych kongenerów polichlorowanych dibenzo-p-dioksyn i dibenzofuranów w żywności określa szczegółowo Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 6 maja 2004 r. w sprawie wymagań dotyczących pobierania próbek żywności oraz metod analitycznych stosowanych w badaniach dioksyn i polichlorowanych bifenyli o właściwościach podobnych do dioksyn w ramach urzędowej kontroli żywności (Dz. U. Nr 122, poz. 1287 z późniejszymi zmianami) będące implementacją dyrektywy 2002/69/CE.

Jedyną, obowiązkową metodą potwierdzającą w analizie dioksyn jest chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas wysokiej rozdzielczości (HRGC-HRMS) z wykorzystaniem techniki rozcieńczeń izotopowych. Metoda zapewnia wymaganą wysoką czułość (rzędu 10-15g), przy zachowaniu wysokiej selektywności (umożliwia identyfikację każdego z 17 toksycznych kongenerów w obecności związków interferujących) w warunkach wysokiej poprawności i precyzji. Opracowana w PIWet-PIB w Puławach metoda analityczna obejmuje liofilizację matrycy, ekstrakcję frakcji lipidowej przy pomocy przyspieszonej ekstrakcji rozpuszczalnikami (ASE), oczyszczanie ekstraktu z wykorzystaniem zmodyfikowanego żelu krzemionkowego, Florisilu i węgla aktywnego, analizę zagęszczonego ekstraktu techniką HRGC-HRMS.

W procesie walidacji wykonano analizy mleka w proszku o stężeniu sumy dioksyn i furanów wyrażonym w pg WHO-TEQ g/tłuszczu na poziomie 50%, 100%, 300% najwyższego dopuszczalnego stężenia dla mleka i przetworów mlecznych, który wynosi 3,0 pg WHO-TEQ/g tłuszczu. Wykonano m.in. 20 analiz certyfikowanego materiału referencyjnego BCR-607 oraz 6 analiz materiału referencyjnego BCR-532.

Walidacji poddano wszystkie istotne dla identyfikacji i oznaczania ilościowego parametry analizy dioksyn w mleku narzucone przez dyrektywy 2002/69/CE i 2002/657/CE tj. powtarzalność, precyzję pośrednią, odzysk, liniowość, sprawność rozdziału chromatograficznego, poprawność, granice wykrywalności i oznaczalności, specyficzność oraz niepewność pomiaru.

Obliczenie niepewności pomiaru zostało wykonane na podstawie przeprowadzonej walidacji. Poprawność, precyzja oraz inne źródła niepewności zostały określone w pełnym cyklu analitycznym na podstawie wielokrotnej analizy certyfikowanego materiału referencyjnego. Całkowita poprawność metody została oszacowana poprzez wykonanie analiz próbek mleka o zróżnicowanych stężeniach dioksyn. Czynniki takie jak operator, czas, kalibracja (HRMS, wag, strzykawek), partia rozpuszczalników, temperatura, konserwacja sprzętu, etc. zostały zatem ujęte w całkowitej poprawności, oznaczającej niepewność całego procesu analitycznego. Oszacowano też inne źródła niepewności (przygotowanie roztworów wzorców, homogeniczność próbki, odważka próbki, końcowa objętość ekstraktu).

11. BADANIE BIEGŁOŚCI W ZAKRESIE OZNACZEŃ KRYSTALICZNEJ KRZEMIONKI W ŚRODOWISKU PRACY. ANALIZA DANYCH 2005 – 2006

Aleksandra Maciejewska, Urszula Mikołajczyk

Zakład Środowiskowych Zagrożeń Zdrowia – Pracownia Aerozoli
Instytut Medycyny Pracy im. prof. J. Nofera

Pył wolnej krystalicznej krzemionki (WKK) jest czynnikiem szkodliwym dla zdrowia, powszechnie występującym w środowisku pracy. Wyniki oznaczeń zawartości krystalicznej krzemionki w pyłach wdychanych przez pracowników są niezbędne do oceny ich narażenia, a w przypadku nadmiernej ekspozycji – do podejmowania działań ograniczających niekorzystny wpływ pyłu na zdrowie narażonych.

IMP w Łodzi prowadzi badanie biegłości laboratoriów w zakresie ilościowych analiz WKK w pyłach od 1994 r. Próbkę analityczną stosowaną w badaniach są przygotowywane i charakteryzowane w laboratorium organizatora, a ich skład jest zbliżony do składu rzeczywistych pyłów przemysłowych.

Celem przedstawianej pracy była analiza wyników oznaczeń kontrolnych WKK uzyskanych przez uczestników badania biegłości w trzech seriach: nr 23, 24 i 26, przeprowadzonych w latach 2005-2006. Przy opracowaniu danych korzystano także z informacji laboratoriów o innych, stosowanych przez nie elementach systemu zapewnienia jakości analiz WKK. Biegłość laboratoriów w poszczególnych seriach badań oceniano na podstawie wartości sumarycznych wskaźników, charakteryzujących jakość wyników analiz.

W rozpatrywanych seriach oznaczeń kontrolnych wzięła udział następująca liczba laboratoriów: 90, 82 i 62. Największe grupy uczestników stanowiły laboratoria zakładowe (ponad 40%), usługowe (około 30%) i Państwowej Inspekcji Sanitarnej (około 20%); pozostałe laboratoria należały do ośrodków naukowo-badawczych i służb medycznych. Wyniki otrzymane w przeprowadzonych badaniach świadczą, że blisko 80% wszystkich laboratoriów wykazuje zadowalającą biegłość w zakresie oznaczeń WKK. Szczegółowa analiza danych ponadto wykazała, że największy wpływ na wysoki poziom kompetencji laboratoriów w zakresie ilościowych oznaczeń WKK ma prowadzenie wewnętrznej kontroli jakości badań i regularne uczestnictwo w badaniu biegłości. Poza tym oceny analiz wykonanych przez laboratoria akredytowane były istotnie wyższe od ocen laboratoriów, które dopiero wdrażają system jakości. Przeprowadzone badania potwierdzają więc kluczowe znaczenie systemu zarządzania jakością w wypracowaniu i utrzymaniu wiarygodności analiz krystalicznej krzemionki.

12. OZNACZANIE WYBRANYCH METALI SZLACHETNYCH METODĄ GF AAS I ZASTOSOWANIEM TECHNIKI DOZOWANIA ZAWIESINY PO ICH WSTĘPNYM ZAGĘSZCZENIU NA WĘGLU AKTYWNYM

Ryszard Dobrowolski, Michał Kuryło, Joanna Reszko-Zygmunt

Zakład Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej,
Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie – Skłodowskiej

Metale szlachetne należą do grupy pierwiastków, które występują na ziemi w bardzo niskich zawartościach – najczęściej poziomach mikro– i ultra– śladowych. Pierwiastki te wykazują właściwości katalityczne, lecznicze, a w większych dawkach – szkodliwe, mutagenne dla organizmów żywych. Wprowadzanie tych pierwiastków do środowiska, wynikające z działalności człowieka (przemysł, medycyna itd.) wykazuje tendencję wzrostową¹.

Oznaczenie metali szlachetnych w próbkach środowiskowych czy geologicznych jest zadaniem trudnym a często niemożliwym do wykonania. Stosowane metody oznaczeń mikro– i ultra–śladowych ilości pierwiastków szlachetnych bardzo często wymagają oddzielenia oznaczanego składnika od matrycy. Etap ten często związany jest ze wstępnym zagęszczeniem analizowanego składnika. Jednym ze sposobów wydzielenia analitu i wstępnego zagęszczenia jest jego sorpcja na mikroporowatych sorbentach stałych. Zastosowanie węgla aktywnych do tego celu jest szczególnie uzasadnione ze względu na ich selektywną sorpcję, dużą podatność węgla na modyfikacje chemiczne w celu uzyskania sorbenta o najlepszych właściwościach sorpcyjnych do realizacji określonego zadania analitycznego. Dodatkową zaletą węgla aktywnych jest możliwość ich dozowania, w formie stałej lub też po sporządzeniu zawiesiny, do atomizera elektrotermicznego spektrometru AAS lub też wprowadzania do źródła plazmowego².

W niniejszej pracy przedstawiono procedurę separacji/wstępnego zagęszczania jonów metali szlachetnych w próbkach geologicznych po ich rozтворzeniu i sorpcji na węglu aktywnym oraz dalsze oznaczanie metodą GF AAS i zastosowaniem techniki dozowania zawiesiny. Mając na uwadze aspekt praktyczny, zbadano zdolność sorpcyjną węgla w stosunku do jonów metali szlachetnych po wykonaniu kierunkowych modyfikacji stosowanych węgla aktywnych (m. in. ich odpopieleniu, utlenieniu czy też wysoko temperaturowym odgazowaniu). Walidację procedury pomiarowej przeprowadzono stosując certyfikowany materiał odniesienia SARM-7. Uzyskano dobrą zgodność między certyfikowanymi wartościami odniesienia a uzyskanymi wynikami oznaczeń. Dodatkowo przeprowadzono oznaczenia zawartości Au, Pd i Pt w wybranych próbkach rzeczywistych materiałów geologicznych.

LITERATURA:

1. B. Godlewska-Żyłkiewicz, *Microchim. Acta*, 147 (4), 189, 2004.
2. K. Jankowski, A. Jackowska, P. Łukasiak *Anal. Chim. Acta* 540 (1), 197, 2005

13. PORÓWNIANIA MIĘDZYLABORATORYJNE JAKO ELEMENT WALIDACJI ANALIZY MATERIAŁÓW ROŚLINNYCH TECHNIKĄ ICP-MS

Dorota Karmasz, Anna Maksymowicz

Centralne Laboratorium Chemiczne, Państwowy Instytut Geologiczny

e-mail: dorota.karmasz@pgi.gov.pl

W Centralnym Laboratorium Chemicznym Państwowego Instytutu Geologicznego w ramach tematu statutowego nr 6.93.2300.00.0 opracowano procedurę badawczą oznaczania kilkunastu pierwiastków techniką ICP-MS w próbkach roślin.

Do mineralizacji przeprowadzonej w piecu mikrofalowym Ethos D firmy Milestone użyto mieszaniny HNO_3 i H_2O_2 . Pomiary wykonywano za pomocą kwadropolowego spektrometru ICP-MS Elan DRC II firmy Perkin Elmer.

Przed wdrożeniem opracowanej metody do pracy rutynowej sprawdzono jej poprawność poprzez przeprowadzenie walidacji. Jednym z elementów tego badania był udział w porównaniach międzylaboratoryjnych.

CLCh raz na kwartał bierze udział w porównaniu organizowanym przez Wageningen Agricultural University (Holandia). Otrzymane wyniki, przedstawione w niniejszej pracy, potwierdziły poprawność opracowanej metody.

14. WALIDACJA METODY OZNACZANIA SUMY ALIFATYCZNYCH WĘGLOWODORÓW ROPOPOCHODNYCH W PRÓBKACH ŚRODOWISKOWYCH (GLEBY, WODY) PRZY ZASTOSOWANIU TECHNIKI SPEKTROSKOPII W PODCZERWIENI

Dagmara Dąbrowska

Centralne Laboratorium Chemiczne, Państwowy Instytut Geologiczny,
e-mail: dagmara.dabrowska@pgi.gov.pl

Badania dotyczące oznaczania alifatycznych węglowodorów ropopochodnych mają istotne znaczenie w przypadku określania stopnia zanieczyszczenia gruntów oraz klasyfikacji obszarów jako tereny przeznaczone do rekultywacji. W tym przypadku przez analizy rozumie się ilość mierzonych alifatycznych węglowodorów ropopochodnych w próbce, które reprezentują grupę związków, nie zaś pojedynczy analit. Istnieje wiele technik analitycznych umożliwiających ilościowe oznaczenie zawartości sumy węglowodorów ropopochodnych w próbkach środowiskowych (gleba, osady). Wyniki oznaczeń są w dużej mierze zależne od stosowanej metody analitycznej. Efektem takiej analizy jest zawartość sumy związków wyekstrahowanych i zmierzonych przy zastosowaniu określonej techniki analitycznej. Bardzo ważne jest posiadanie jak największej ilości informacji odnośnie sposobu oznaczania próbki, gdyż interpretacja wyników zależy od zrozumienia czynników wpływających na oznaczenie oraz możliwości i ograniczenia poszczególnych metod analitycznych. Istotnym czynnikiem jest walidacja metody, która potwierdza jej przydatność i zasadność stosowania oraz określa niepewność z jaką uzyskany został wynik. W pracy przedstawiono wyniki dotyczące oznaczeń produktów ropopochodnych w próbkach stałych (gleby, osady) oraz w próbkach wody przy zastosowaniu techniki spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR), która z powodzeniem może być wykorzystywana do tego typu oznaczeń. Badania dotyczące walidacji przeprowadzono w oparciu o opracowane i zoptymalizowane metodyki badawcze, oparte na ekstrakcji próbki, a następnie oznaczeniu przy użyciu techniki FTIR. Parametry walidacji takie jak: powtarzalność, dokładność i precyzję wyznaczono w oparciu o wyniki uzyskane podczas pomiarów ekstraktów próbek będącymi niecertyfikowanymi materiałami odniesienia. Do oszacowania niepewności standardowej powtarzalności uzyskanych wyników oraz niepewności standardowej wyniku spektroskopowego użyto najwyższych wartości względnego odchylenia standardowego (RSD) uzyskanych z przeprowadzonych serii pomiarów. Do oszacowania niepewności standardowej odzysku posłużono się najgorszym współczynnikiem odzysku.

15. ZAPEWNIENIE I KONTROLA JAKOŚCI W LABORATORIUM REFERENCYJNYM BADANIA POZOSTAŁOŚCI LEKÓW W ŻYWNOSCI ZWIERZĘCEGO POCHODZENIA

Teresa Szprengier-Juszkiewicz

Zakład Farmakologii i Toksykologii, Państwowy Instytut Weterynaryjny – PIB w Puławach
e-mail: szpre@piwet.pulawy.pl

Zakład Farmakologii i Toksykologii jest laboratorium referencyjnym właściwym dla badań substancji niedozwolonych do stosowania u zwierząt, pozostałości produktów leczniczych oraz zanieczyszczeń w produktach pochodzenia zwierzęcego i środkach żywienia zwierząt (Rozp. Min. Rol. i Rozw. Wsi Dz.U. Nr 251, poz. 2513, 2004). Łącznie zakres obowiązków laboratorium obejmuje 16 grupowych kierunków badań, w których wykorzystywane są różnorodne techniki analityczne: ASA; HPLC/UV, Vis, DAD, FLD, MS, MS-MS; GC/EC, FPD, MS, MS-MS; HPTLC, ELISA. Sposób pobierania próbek, zakres i organizacja badań oraz stosowane kryteria oceny wyników są zgodne z wymaganiami określonymi w Council Directive 96/23/EC. Laboratorium ze swoim zakresem obowiązków współpracuje ze wspólnotowymi laboratoriami referencyjnymi (Community Reference Laboratories, CRLs), zgodnie z kierunkami badań, za które poszczególne CRL odpowiadają. W kraju laboratorium współpracuje z 6 laboratoriami rutynowymi Zakładów Higieny Weterynaryjnej (ZHW), które wykonują część badań. Zleceniodawcą i odbiorcą badań jest Główny Inspektorat Weterynarii, który przedstawia wyniki badań odpowiedniej Komisji UE.

Laboratorium posiada wdrożony system jakości zgodny z normą PN-EN ISO/IEC 17025:2005, potwierdzony certyfikatem akredytacyjnym nr AB 485 nadanym dnia 28 kwietnia 2004 przez PCA.

Badania wykonywane są nieznormalizowanymi metodami przesiewowymi i potwierdzającymi, opracowywanymi w laboratorium. Podlegają one walidacji oraz szacowaniu niepewności wyników, zgodnie z wymaganiami normy PN-EN ISO/IEC 17025:2005, z uwzględnieniem kryteriów dla metod oznaczania pozostałości leków (Comm. Dec. 2002/657/EC).

W sterowaniu systemem zapewnienia jakości wykorzystuje się następujące narzędzia:

- Stosowanie właściwych materiałów odniesienia; komercyjnie dostępne substancje wzorcowe leków, wzorce do farmakopei lub substancje czynne uzyskiwane od producentów leków.
- Stosowanie CRM (certyfikowanych materiałów odniesienia) i HRM (laboratoryjnych materiałów odniesienia); brak jest CRM dla leków, w tej sytuacji laboratorium przystąpiło do przygotowywania laboratoryjnych materiałów referencyjnych z biologicznie wbudowanymi analitami (materiał biologiczny pochodzący z doświadczeń na zwierzętach, poddany obróbce oraz badaniom homogeniczności i stabilności).
- Regularne analizowanie (w stałych, zaplanowanych sekwencjach) próbek kontrolnych.
- Stosowanie systemu powtarzania i potwierdzania badań; każda próbka podejrzana o niezgodność z obowiązującymi przepisami (wykrycie substancji niedozwolonej lub przekroczenie najwyższej dopuszczalnej pozostałości) jest analizowana powtórnie i poddawana analizie potwierdzającej.
- Badania stabilności analitów w roztworach i matrycach; ustalenie okresu trwałości roztworów wzorcowych oraz czasu przechowywania próbek przed analizą.
- Stosowanie kart kontrolnych do kontroli wzorców, opracowywania wyników oznaczania pró-

bek kontrolnych, oceniania sprawności laboratorium i analityków, analizy wyników badań biegłości.

- Uczestniczenie w badaniach biegłości (organizowanych przez CRLs oraz komercyjnych); rocznie 15-20 badań biegłości dotyczących oznaczania różnych analitów w różnych matrycach.
- Organizowanie badań biegłości dla laboratoriów rutynowych; rocznie organizowanych jest 12-15 badań biegłości, dotyczących kierunków badań, wykonywanych przez laboratoria ZHW.

16. BADANIA BIEGŁOŚCI W ANALIZIE CHEMICZNYCH ZANIECZYSZCZEŃ POWIETRZA – 25 LAT DOŚWIADCZEŃ

Marek Dobecki

Instytut Medycyny Pracy im. Prof. J. Nofera

17. BADANIA BIEGŁOŚCI W ZAKRESIE ZANIECZYSZCZEŃ ŻYWNOŚCI ORGANIZOWANE PRZEZ PAŃSTWOWY ZAKŁAD HIGIENY

Krystyna Starska, Maria Wojciechowska-Mazurek, Elżbieta Brulińska-Ostrowska,
M. Plewa, K. Karłowski

Zakład Badania Żywności i Przedmiotów Użytku, Państwowy Zakład Higieny

Udział w badaniach biegłości stanowi podstawowy element programu zapewniania jakości wyników w laboratoriach badawczych, zgodnie z normą PN-EN ISO/IEC 17025:2005 oraz zaleceniami Polskiego Centrum Akredytacji (DA-5).

Laboratoria Państwowego Zakładu Higieny – obecnie krajowe laboratoria referencyjne w zakresie badania zanieczyszczeń żywności (w zakresie ustalonym w rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 26.04. 2004 r. w sprawie wykazu laboratoriów referencyjnych, Dz.U. Nr 97, poz. 976), organizują systematycznie od wielu lat badania biegłości dla laboratoriów Państwowej Inspekcji Sanitarnej, sprawujących urzędową kontrolę żywności w kraju.

Zasady organizacji i oceny wyników oparte są na „Międzynarodowym zharmonizowanym protokole dla badań biegłości laboratoriów analitycznych” [The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of (Chemical) Analytical Laboratories] i Przewodniku ISO/IEC 43:1997 Badanie biegłości poprzez porównanie międzylaboratoryjne.

Zakres badań biegłości, organizowanych obecnie, obejmuje:

- oznaczanie w środkach spożywczych:
 - pozostałości pestycydów
 - poziomu mikotoksyn: aflatoksyn, ochratoksyny A
 - zawartości pierwiastków: Pb, Cd, As, Hg, Sn, Zn, Cu
 - zawartości azotanów i azotynów
- wykrywanie obecności bakterii chorobotwórczych w środkach spożywczych
- oznaczanie migracji globalnej z wyrobów z tworzyw sztucznych przeznaczonych do kontaktu z żywnością.

Zakres organizowanych przez PZH badań biegłości jest systematycznie rozszerzany tak, aby obejmował pełny zakres badań wykonywanych w ramach urzędowej kontroli żywności.

Materiał do badań biegłości przygotowany jest w laboratoriach Instytutu z uwzględnieniem stężeń zanieczyszczeń oraz rodzajów matrycy odpowiadających próbkom badanym rutynowo przez laboratoria PIS. Przygotowanie materiału obejmuje także analityczne określenie homogenności i trwałości w czasie przechowywania.

Badania biegłości są dobrowolne i poufne. Badania chemiczne są dostępne dla wszystkich zainteresowanych laboratoriów.

Państwowy Zakład Higieny opracowuje i przekazuje laboratoriom uczestniczącym raporty zawierające ocenę statystyczną wyników oraz organizuje konsultacje i szkolenia.