

Ogólnopolska konferencja naukowa

Jakość w chemii analitycznej **3**

STRESZCZENIA WYSTĄPIEŃ

METODY DEFINITYWNE OPARTE NA RADIOCHEMICZNEJ NEUTRONOWEJ ANALIZIE AKTYWACYJNEJ I ICH MIEJSCE W METROLOGII CHEMICZNEJ

Rajmund S. Dybczyński, Bożena Danko, Halina Polkowska-Motrenko,
Zbigniew Samczyński

Zakład Chemii Analitycznej, Instytut Chemii i Techniki Jądrowej

Zaprezentowano ideę konstrukcji bardzo dokładnych (definitywnych) metod oznaczania wybranych pierwiastków śladowych za pomocą radiochemicznej wersji neutronowej analizy aktywacyjnej (RNAA). Idea ta polega na połączeniu aktywacji próbki w reaktorze jądrowym z następnym selektywnym i ilościowym wydzieleniem za pomocą chromatografii kolumnowej radionuklidu powstałego z oznaczanego pierwiastka, zakończonym pomiarem gamma-spektrometrycznym.

Schemat metody rozdzielczej jest opracowywany z zastosowaniem wskaźników promieniotwórczych, w celu zapewnienia 100% wydzielenia analitu wolnego od innych pierwiastków promieniotwórczych. Kiedy tylko jest to możliwe, obserwacja na kolumnie barwnego pasma lub jego kompleksu jest wykorzystywana jako dodatkowe zabezpieczenie przed możliwością niespodziewanych zakłóceń procesu rozdzielania.

Każda z metod definitywnych opracowana według powyższych zasad służy oznaczeniu w zasadzie tylko jednego pierwiastka co pozwala na optymalizację całej procedury w celu zminimalizowania niepewności związanych z każdym etapem metody. Po opracowaniu metody jej wiarygodność jest dokładnie sprawdzana poprzez analizę szeregu materiałów odniesienia. Nawet wówczas, wynik oznaczania danego pierwiastka w nieznanym materiale jest uznawany za otrzymany metodą definitywną wtedy i tylko wtedy jeśli spełnia szereg uprzednio sformułowanych kryteriów.

Przytoczono przykłady opracowanych w Zakładzie Chemii Analitycznej IChTJ metod definitywnych dla oznaczania Cd, Co i Mo w materiałach biologicznych. Wskazano, że metody te odpowiadają wymaganiom stawianym metodom podstawowym (primary methods of measurement, {PMM}), wg. definicji CCQM. Metody definitywne oparte na RNAA według sformułowanych wyżej zasad, mogą więc stać się alternatywą lub uzupełnieniem dla metody ID-MS, tym bardziej, że ta ostatnia nie może być zastosowana w przypadku pierwiastków monoizotopowych.

DZIAŁALNOŚĆ LABORATORIÓW GŁÓWNEGO URZĘDU MIAR W ZAKRESIE POMIARÓW CHEMICZNYCH

Barbara Lisowska

Wiceprezes Głównego Urzędu Miar

Referat omawia działalność trzech laboratoriów Zakładu Fizykochemii Głównego Urzędu Miar w zakresie pomiarów chemicznych.

Na wstępie omówiona zostanie działalność całego Zakładu Fizykochemii GUM, który zajmuje się zagadnieniami związanymi z pomiarami promieniowania jonizującego, temperatury, wielkości elektrochemicznych, wilgotności, wielkości spektrofotometrycznych oraz zagadnieniami związanymi z analizą gazów. Zadania te realizowane są w sześciu laboratoriach, z których trzy: Laboratorium Elektrochemii, Laboratorium Materiałów Odniesienia i Laboratorium Gazowych Wzorców Odniesienia, prowadzą działalność w zakresie metrologii chemicznej.

Działalność tych laboratoriów zostanie przedstawiona m. in. pod kątem:

- 1) utrzymywania państwowych wzorców jednostek miar oraz innych wzorców odniesienia,
- 2) świadczenia usług na rzecz zainteresowanych podmiotów,
- 3) współpracy z instytucjami krajowymi,
- 4) współpracy międzynarodowej, w celu utrzymania powiązania wzorców jednostek miar z międzynarodowym systemem miar,
- 5) wskazania kierunków rozwoju laboratoriów Zakładu Fizykochemii GUM w świetle światowych tendencji rozwoju metrologii w dziedzinie chemii.

GAZOWE MIESZANINY WZORCOWE - PROBLEMY I WYZWANIA

Anna Naganowska-Nowak, Piotr Konieczka, Jacek Namieśnik

Katedra Chemii Analitycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska
e-mail: chemanal@pg.gda.pl

Różnego typu materiały odniesienia są wykorzystywane na coraz szerszą skalę w badaniach analitycznych. Jest to bezpośrednio związane ze wzrostem znaczenia oceny i kontroli jakości wyników pomiarowych, tak, aby mogły one stanowić źródła miarodajnych informacji analitycznych.

Materiały odniesienia są niezbędnym narzędziem w trakcie opracowywania i walidacji nowych procedur analitycznych. Bardzo często też stanowią przedmiot różnego rodzaju badań międzylaboratoryjnych. Ich stosowanie pozwala także na zachowanie spójności pomiarowej.

Coraz szersza jest oferta dostępnych materiałów odniesienia zawierających anality w matriach stałych i ciekłych. Problemem jest natomiast dostępność gazowych materiałów odniesienia. Wynika to przede wszystkim z trudności w zachowaniu trwałości tego typu materiałów odniesienia. Z tego to powodu nie wszystkie dostępne techniki sporządzania gazowych mieszanin wzorcowych mogą być wykorzystywane przy wytwarzaniu odpowiednich bezmatrycowych gazowych materiałów odniesienia.

W prezentacji przedstawiono informacje dotyczące:

- klasyfikacji znanych technik sporządzania gazowych mieszanin wzorcowych, które są specyficznym typem bezmatrycowego materiału odniesienia;
- omówienia technik najszerzej wykorzystywanych wraz z przedstawieniem odpowiednich schematów.

W prezentacji przedstawiono również informacje na temat nowego podejścia do zagadnienia sporządzania gazowych mieszanin wzorcowych. W tym przypadku strumień składnika mierzono (analitu) jest otrzymywany w procesie termicznego rozkładu odpowiednich związków powierzchniowych powstałych w trakcie procesu chemicznej modyfikacji powierzchni odpowiedniego stałego nośnika.

ZAPEWNIENIE SPÓJNOŚCI POMIAROWEJ W MONITORINGU JAKOŚCI POWIETRZA

Andrzej Resztak

Główny Urząd Miar – Zakład Fizykochemii

GRANICA WYKRYWALNOŚCI I OZNACZALNOŚCI A JAKOŚĆ WYNIKU ANALITYCZNEGO

Piotr Konieczka

Katedra Chemii Analitycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska
e-mail: kaczor@chem.pg.gda.pl

Granica wykrywalności i oznaczalności są parametrami, które odgrywają niezwykle istotną rolę w procesie walidacji procedur analitycznych. Chociaż znaczenie tych parametrów oraz ich zrozumienie nie budzą wątpliwości, to jednak samo wyznaczenie ich wartości bywa bardzo często problematyczne. Wynikać to może z kilku powodów, do których należy przede wszystkim zaliczyć¹:

- brak jednoznacznego nazewnictwa parametrów,
- mnogość definicji opisujących pojęcia zarówno granicy wykrywalności, jak i granicy oznaczalności,
- trudności natury praktycznej niepozwalające w sposób jednoznaczny wyznaczyć podstawowego parametru determinującego granicę wykrywalności – wielkości poziomu szumów danego urządzenia pomiarowego.

W wystąpieniu opisano metody obliczania wartości granicy wykrywalności i oznaczalności². Pokazano także w jakim stopniu od wartości i sposobu wyznaczenia tych parametrów zależy jakość wyników analitycznych. Ma to szczególne znaczenia dla pomiarów zwłaszcza w pobliżu ich wartości.

Bardzo istotnym parametrem wyniku oznaczenia jest jego niepewność. Związana jest ona także z wartością granicy wykrywalności. Im bowiem wynik oznaczenia bardziej różni się wartości LOD tym większa jest jego pewność.

LITERATURA:

1. P.Konieczka, J.Namieśnik, B.Zygmunt, E.Bulska, A.Świtaj-Zawadka, A.Naganowska, E.Kremer, M.Rompa, „Ocena i kontrola jakości wyników pomiarów analitycznych”, red. P.Konieczka i J.Namieśnik, WNT, Warszawa w druku
2. P.Konieczka, Sposoby wyznaczania granicy wykrywalności i oznaczalności, Chem. Inż. Ekol., 10, 639-654 (2003).

VAM – PROGRAM POPRAWY JAKOŚCI ANALIZ

Bolesław Jerzak

LGC Promochem Sp. z o.o.

Szacuje się, że koszt wykonywania analiz chemicznych w państwach rozwiniętych wynosi ok. 3% PKB. W 2005 PKB Polski wyniósł ok. 976 mld zł, a więc analizy chemiczne kosztowały ok. 30 mld zł. Z danych literaturowych wynika także, że od 5 do 30% wyników analiz jest błędnych, co oznacza że co roku wydaje się co najmniej 1,5 mld zł na analizy, które trzeba powtarzać, lub, co gorsze, na podstawie których podejmuje się błędne decyzje. Koszty, nie tylko finansowe, tych decyzji są niemożliwe do oszacowania. Nie może więc dziwić, że coraz większe znaczenie przywiązuje się do jakości pracy laboratoriów analitycznych.

W niektórych krajach uruchomiono specjalne programy, mające na celu pomoc laboratoriom w uzyskiwaniu rzetelnych wyników. Jednym z przykładów takich programów jest VAM – Valid Analytical Measurement, uruchomiony w Wielkiej Brytanii w roku 1988 i wspierający brytyjski Krajowy System Metrologiczny. Główne obszary działania programu, to:

- Metrologia chemiczna
- Pomiary elektrochemiczne
- Analiza gazów i cząstek
- Analiza kwasów nukleinowych
- Pomiary fizykochemiczne

VAM przeznaczony jest tylko dla laboratoriów brytyjskich i w początkowej fazie działania był to program zamknięty, niedostępny w innych krajach. W miarę rozwoju Internetu i współpracy międzynarodowej coraz więcej opracowań udostępnianych było na stronie www.vam.org.uk i obecnie, po bezpłatnym zalogowaniu się można przeglądać zarówno bezpłatny Biuletyn VAM, jak i wiele innych dokumentów.

Strona internetowa programu zawiera wiele bez wątpienia pożytecznych informacji, tym niemniej nie może być panaceum na wszystkie bolączki polskich laboratoriów. Bez odpowiedzi pozostaje pytanie, czy byłoby możliwe utworzenie analogicznego programu w Polsce? Pytanie tym ważniejsze, że już niedługo stanie się w naszym kraju widoczny analogiczny problem dotyczący pomiarów nieco innego rodzaju – w Wielkiej Brytanii działa już program MfB – Measurements for Biotechnology.

SKALE POMIAROWE W METROLOGII CHEMICZNEJ

Jacek Lipiński

Główny Urząd Miar

PORÓWNANIA MIĘDZYLABORATORYJNE W ANALIZIE ŚLADOWEJ DIOKSYN I PCB A JAKOŚĆ OZNACZEŃ

Adam Grochowalski, Anna Maślanka

Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej
Laboratorium Analiz Śladowych Politechniki Krakowskiej

W przeciwieństwie do rutynowo prowadzonych oznaczeń znacznej liczby substancji chemicznych czy metali występujących w badanych próbkach w zawartościach na poziomie ppm i wyższych, śladowa zawartość związków organicznych znacznie komplikuje nie tylko samo oznaczanie metodami instrumentalnymi, ale przede wszystkim czynności związane ze wzbogaceniem analitu i usunięciem matrycy, a w szczególności związków przeszkadzających oznaczeniu analitu. Wymagana jest w tym przypadku wysoka selektywność oznaczania. Jakkolwiek w przypadku rutynowego oznaczania np. WWA w wodach powszechnie stosuje się technikę chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną, to już w przypadku oznaczania WWA w glebie problem się komplikuje i do oznaczenia trzeba zastosować bardziej selektywne detektory, jak choćby spektrometrii mas.

Podobnie należy postąpić w przypadku oznaczania pozostałości pestycydów, gdzie w większości przypadków dla ich oznaczania w glebie należy użyć spektrometrii mas.

W oznaczaniu śladowej zawartości takich związków jak dioksyny, PCB czy polibromowane etery difenyłowe (PBDE), gdzie wymagane jest oznaczanie poszczególnych kongenerów z grup tych substancji (np. w odniesieniu do nowych rozporządzeń UE z lutego 2006 w zakresie oznaczania tych związków w żywności) „sine qua non” staje się zastosowanie chromatografii gazowej w sprzężeniu z wysokorozdzielczymi spektrometrami mas lub z wielokrotną fragmentacją cząsteczki, umożliwiającymi uzyskanie niedostępnej innymi metodami wysokiej selektywności oznaczenia. Pomimo jednak tak wielkiej selektywności tych metod, usunięcie śladów matrycy lub związków przeszkadzających – występujących zwykle w stężeniu o kilka rzędów wyższym niż analit – jest konieczne, gdyż grozi uszkodzeniem kolumny chromatograficznej lub w najlepszym przypadku uzyskaniem chromatogramu nie pozwalającego na poprawną integrację wartości sygnałowych.

Wszystko to powoduje, że już od chwili ekstrakcji analitu, aż do otrzymania wysoko wzbogaconego ekstraktu końcowego musimy zastosować wiele jednostkowych operacji przygotowania próbek do analizy, z których każda niesie ze sobą ryzyko częściowej lub całkowitej utraty analitu. W innych przypadkach może nastąpić również zanieczyszczenie próbki analitem pochodzącym np. z tła laboratoryjnego.

Dlatego też, pomimo zastosowania procedur walidowanych, używania materiałów odniesienia do sprawdzania jakości oznaczeń, udział w porównaniach międzylaboratoryjnych, w których wyniki dostępne są od dużej liczby laboratoriów (w porównaniach w zakresie oznaczania dioksyn organizowanych przez Uniwersytet w Örebro w Szwecji bierze udział co roku ok. 100 laboratoriów z całego świata) staje się jedynym wyróżnikiem jakości prowadzonych oznaczeń. Jest to wyraźnie zauważalne w odniesieniu do stanowiska zajmowanego przez jednostki udzielające akredytacji laboratorium badawczym, a niejednokrotnie staje się również warunkiem w ofercie stawianym przez klienta.

Porównania międzylaboratoryjne w zakresie oznaczania śladowej ilości szkodliwych związków organicznych w tym: polichlorowanych dibenzodioskyn, dibenzofuranów i bifenyli, polibromowanych eterów difenyłowych oraz WWA organizowane są w skali światowej jeszcze przez nieliczne ośrodki, spośród których w największej skali badania organizuje np.:

- Uniwersytet w Örebro – Bert.vanBavel@intercal.se – w Szwecji,
- University Consortium Environmental Chemistry c/o VEGA – manganelli@labservice.it.

Wyniki udziału ponad 100 laboratoriów z całego świata w zakresie oznaczania oraz zakres prowadzonych badań dostępny jest pod adresami:

- Rok 2004 – gleba:

<http://www.dioksyny.pl/files/Final%20Results%202004%20Soil.xls>

- Rok 2004 – popiół lotny:

<http://www.dioksyny.pl/files/Final%20Results%202004%20Ash.xls>

- Rok 2005 – popiół lotny:

<http://www.dioksyny.pl/files/Final%20Results%202005%20Ash.xls>

- Rok 2005 – gleba:

<http://www.dioksyny.pl/files/Final%20Results%202005%20Soil.xls>

PROGRAM BADAN BIEGŁOŚCI ROŚLINY - OZNACZANIE ZAWARTOŚCI AS, CD, CU, HG, SE, PB I ZN W ŻYWNOŚCI POCHODZENIA ROŚLINNEGO

H. Polkowska-Motrenko, R. Dybczyński

Zakład Chemii Analitycznej, Instytut Chemii i Techniki Jądrowej

Porównania międzylaboratoryjne (ILC) są jednym z narzędzi zapewnienia jakości pracy laboratorium (PN-EN ISO/IEC 17025: 2005 Ogólne wymagania dotyczące laboratoriów badawczych i wzorcujących). Uczestniczenie w nich pozwala laboratorium potwierdzić wiarygodność otrzymywanych wyników, a także monitorować jakość swojej pracy. Najważniejszym i najczęściej przeprowadzanym typem ILC są badania biegłości laboratoriów (PT), mające za zadanie ocenę jakości rutynowej pracy laboratorium.

Program badań biegłości ROŚLINY został zapoczątkowany przez Instytut Chemii i Techniki Jądrowej w roku 2003. Ma za zadanie wykazanie kompetencji laboratoriów w dziedzinie nieorganicznej analizy śladowej. Jest dedykowany dla laboratoriów oznaczających pierwiastki toksyczne w żywności. Badanie polega na oznaczaniu zawartości wytypowanych mikroelementów w matrycy biologicznej pochodzenia roślinnego. Dotychczas przeprowadzono sześć badań biegłości. Początkowo oznaczenia obejmowały zawartość As, Cd, Hg, Pb i Zn, obecnie zostały poszerzone także o Cu i Se. Materiałami do badań były suszony korzeń marchwi i pasternaka oraz grzyby suszone. W roku 2006 przeprowadzono badanie biegłości ROŚLINY 6: Oznaczenie zawartości As, Cd, Cu, Hg, Pb, Se i Zn, w maślaku sitarzu.

Badania organizowane i prowadzone są zgodnie z wytycznymi Przewodnika ISO/IEC 43-1: Badanie biegłości poprzez porównania międzylaboratoryjne: Projektowanie i realizacja programów badania biegłości (wydanie polskie PKN, Warszawa 2004), uwzględniają także wymagania normy ISO 13528:2005 Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons oraz protokołu UPAC¹.

W pracy przedstawiono stosowaną w ICHTJ strategię prowadzenia badań biegłości od przygotowania i charakterystyki materiału do badań, poprzez zorganizowanie porównania do oceny statystycznej wyników, wyniki badania ROŚLINY 6 oraz podsumowanie wyników uzyskiwanych przez laboratoria uczestniczące w programie w latach 2003 – 2006.

LITERATURA:

1. M. Thompson, S.L.R. Ellison and R.Wood, The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories (IUPAC Technical Report), Pure Appl. Chem., 78 No 1 (2006) 145 – 196

DO CZEGO SŁUŻĄ BADANIA BIEGŁOŚCI - WNIOSKI Z BADAŃ FAPAS PT 0270 - DORAMEKTYNA I OKSFENDAZOL W WĄTROBIE OWCZEJ

Małgorzata Olejnik, Piotr Jedziniak, Teresa Szprengier-Juszkiewicz

Zakład Farmakologii i Toksykologii PIWet-PIB

e-mail: malgorzata.olejnik@piwet.pulawy.pl

Jednym z elementów systemu zapewnienia jakości w laboratorium analitycznym jest systematyczne uczestnictwo w badaniach biegłości. W roku 2005 FAPAS zorganizował badania biegłości w zakresie oznaczania pozostałości doramektyny i oksfendazolu (leków przeciw pasożytniczych stosowanych w weterynarii) w wątrobie owczej. Uczestniczyło w nich 27 laboratoriów z 18 krajów, z których 22 badało otrzymane próbki w kierunku pozostałości doramektyny, a 19 – w kierunku pozostałości oksfendazolu.

W opracowaniu badań za wartość rzeczywistą pozostałości doramektyny uznano 48,7 mg/kg (mediana z 18 wyników), 14 laboratoriów (70%) uzyskało zadowalający wynik (z-score w zakresie ± 2).

Leki z grupy fenbendazolu: fenbendazol i oksfendazol (sulfotlenek fenbendazolu) są utleniające w procesie metabolicznym do sulfonu fenbendazolu, który stanowi pozostałość markerową. W badaniach pozostałości oksfendazolu laboratoria uzyskały różne wyniki w zależności od stosowanej metody. Laboratoria badające poszczególne anality uzyskały wyniki na poziomie 195 mg/kg dla oksfendazolu i 87,0 mg/kg dla sulfonu fenbendazolu, zaś laboratoria utleniające wszystkie anality do sulfonu fenbendazolu uzyskały wyniki znacznie wyższe – 821 mg/kg.

Prawdopodobną przyczyną tych różnic była obecność w próbkach fenbendazolu, którego zawartości w materiale organizator nie sprawdzał i którego źródło nie jest znane uczestnikom. Tę hipotezę potwierdza także fakt zgłoszenia obecności fenbendazolu przez kilka laboratoriów stosujących bezpośrednią metodę oznaczania poszczególnych analitów.

W raporcie końcowym FAPAS (przyznając się w pewnym stopniu do popełnionego błędu) ocenia dwie grupy wyników według osobnych kryteriów, dzięki czemu wartości z-score uzyskane przez większość laboratoriów zmieściły się w akceptowalnym zakresie. Pozostaje jednak pytanie, czy zakres badań materiału przed wysłaniem go do uczestników był wystarczający i czy z tak przeprowadzonych badań biegłości laboratoria mogły uzyskać rzetelne informacje na temat stosowanych przez siebie procedur analitycznych.

ANALYTICAL SCREENING AND RECOVERY OF CONTAMINATED SITES – DATA QUALITY ASPECTS

Herbert Muntau

Sassari University

Throughout the European Union major changes in the industrial structure of the Member Countries occurred in the past twenty years and are going to occur in the next future. The once dominating iron works, cokeries and metal smelters are dismantled and after centuries of activity large areas of precious ground re-appear and await re-utilization by a society hungrier than ever for new construction surfaces in and around the cities.

Centuries of industrial activities have however left their marks both at surface and underground and prior to any re-utilization, a thorough clean-up is usually needed to remove all kinds of chemical contaminants left behind the sometimes multiple generations of production and related release of chemicals.

The Member Countries developed their own legal procedures to follow in such cases and the first step is typically an analytical screening of the contaminated site including all of its relevant compartments.

Since the correctness of decisions on site clean-up technologies to apply and the connected cost depends entirely on the quality and completeness of data delivered by the analytical screening study, the analytical chemist covers a role of an umpire and his judgments are fundamental for success and failure of the task.

The total uncertainty of the analytical data produced during the analytical screening is made up by a large number of uncertainty components and unlike the more “normal” analytical tasks of a routine analytical laboratory, the uncertainty component bound to the final analytical step, for example, the gas-chromatographic determination of a pollutant, such as hexachlorobenzene in a solvent extract, in these cases constitutes typically the smallest uncertainty component in the uncertainty budget.

The major key to the collection of data, which shall allow the construction of reliable spatial distribution maps of the chemical contaminants present on the contaminated site,

is correct sampling, a most difficult task in an environment whose composition after a long industrial history is far from “normal” and whose contaminants do not follow the natural distribution patterns. Missing historical documents on earlier site construction, storage and disposal of process-bound waste materials help to make the task still more complex. Modified underground water tables in contact with earlier deposited industrial waste may have dislodged chemicals at long distances.

As a consequence, the uncertainty of both primary and secondary sampling are typically dominating the uncertainty budget.

Another critical uncertainty component is bound to the extraction of organic pollutants from the matrix, in many cases denaturated soil and production waste materials. In such cases, extraction efficiency, despite of ensuring recovery experiments, may be far from being complete due to ageing effects that occurred to the matrix.

At any rate, strongly extended employment of reference materials during analytical screening, well above the “normal” routine analysis practices, is mandatory.

The paper describes examples from earlier analytical screening exercises and discusses applicable analytical quality tools such as collaborative studies on uncertainty assessment.

JAKOŚĆ WYNIKU ANALITYCZNEGO A JAKOŚĆ POMIARU : STEORETYPY I RZECZYWISTOŚĆ

Wiesław Żyrnicki i Jolanta Borkowska-Burnecka

Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, Zakład Chemii Analitycznej
Wieslaw.Zyrnicki@pwr.wroc.pl

Podstawowym zadaniem analityka w procesie badania danej substancji lub układu materialnego jest uzyskanie wiarygodnych wyników analitycznych. W ostatnich latach, bardziej niż kiedykolwiek w przeszłości, stawiamy wynikom analitycznym coraz wyższe wymagania. Ale jednocześnie dysponujemy coraz bardziej doskonałymi „narzędziami”. Wiąże się to z postęпами w rozwoju i udoskonalaniu aparatury naukowo-badawczej, z unowocześnianiem elektronicznego systemu rejestracji, archiwizacji i przesyłania danych, a także z powszechnym stosowaniem metod analizy statystycznej.

Jakość finalnego wyniku analitycznego jest związana z jakością poszczególnych etapów procesu analitycznego będącego procesem uzyskiwania i przetwarzania informacji. W analizie śladowej problem jakości jest zwykle rozpatrywany w powiązaniu z etapami pobierania i przygotowania próbki do pomiaru. Często przyjmuje się, że błędy popełniane na etapie pomiaru, zwłaszcza podczas pomiaru sygnału analitycznego, niewiele wnoszą do całkowitej niepewności wyniku.

Niniejsza praca jest poświęcona w głównej mierze problemom jakości na etapie pomiaru analitycznego na przykładzie śladowej analizy pierwiastkowej metodami spektroskopowymi. Gros uwagi skoncentrowano na kwestiach związanych z pomiarem sygnału. Rozpatrywano kształt linii spektralnej (piku) i funkcje opisujące profil, natężenie maksymalne i integralne, korekcję tła. Omówiono interferencje spektralne i efekty matrycowe, uwzględniając organiczne i nieorganiczne składniki matrycy analizowanej próbki. Przedstawiono przykłady wpływu operacyjnych warunków pracy instrumentu na sygnał analityczny. Przedyskutowano problem wyboru linii spektralnej (piku) w metodach spektroskopowych i zagadnienia związane z kalibracją. Błędy (niepewność) pojawiające się na etapie pomiaru przeanalizowano w aspekcie jakości końcowego wyniku analitycznego.

METODY ELEKTROCHEMICZNE JAKO METODY ODNIESIENIA W BADANIACH PRÓBEK ŚRODOWISKOWYCH

**Jerzy Golimowski, Beata Krasnodębska-Ostręga, Joanna Kowalska, Ewa Stryjewska
Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Pracownia Chemii Analitycznej Stosowanej**

Spośród technik analitycznych stosowanych obecnie do badania próbek środowiskowych największe zastosowanie znajduje spektrometria mas z indukcyjnie wzbudzaną plazmą argonową (ICP MS). Jest ona techniką multielementarną, charakteryzującą się niskimi granicami wykrywalności, jest ona jednak techniką szczególnie wrażliwą na obecność dużych zawartości soli nieorganicznych w analizowanych roztworach. W wielu próbkach środowiskowych sole te są ich naturalnymi składnikami, lub powstają przy przeprowadzaniu próbek do roztworu. W ICP-MS występują także interferencje izobaryczne, których usunięcie wymaga stosowania komór kolizyjnych, a także korekcji matematycznej otrzymanywnych sygnałów, co wprowadza dodatkowe komplikacje.

Metody elektrochemiczne w wielu przypadkach stanowią ważną alternatywę dla metod spektralnych. Spektrum oznaczanych tą techniką pierwiastków nie jest jednak tak szerokie jak w ICP MS. Również wymagania związane z usunięciem matrycy organicznej próbek w metodach elektrochemicznych są znacznie ostrzejsze. Granice oznaczalności metod elektrochemicznych są równie niskie lub w niektórych przypadkach nawet niższe niż w technice ICP-MS przy znacznie niższych kosztach aparatury i niższych kosztach eksploatacyjnych. Inną ich zaletą jest możliwość oznaczania poszczególnych form chemicznych pierwiastków takich jak np. arsen, selen czy chrom. Możliwa jest więc analiza specyacyjna, niejednokrotnie bez konieczności stosowania chemicznych i fizykochemicznych metod rozdzielania. Nowsze metody woltamperometryczne wykorzystujące adsorpcyjne zatężania analitu i efekty katalityczne umożliwiają oznaczanie ultraśladow m.in. platynowców, niklu, chromu tytanu, glinu, żelaza, kobaltu w wielu materiałach.

Kilka lat temu metody woltamperometrycznego oznaczania niektórych metali ciężkich w wodach i ściekach zostały wprowadzone do Polskich Norm.

Także w HPLC stosowane są powszechnie detektory elektrochemiczne. Spełniają one ważną rolę w oznaczaniu wielu związków organicznych, które w budowie chemicznej mają elektroaktywne grupy funkcyjne.

Metody elektrochemiczne pełnią także ważną funkcję w walidacji metod analitycznych. Do walidacji najczęściej wykorzystuje się certyfikowane materiały odniesienia. Niestety nie dla wszystkich pierwiastków takie materiały są dostępne, nie mówiąc już o braku materiałów odniesienia o choćby zbliżonym do badanego materiału składzie matrycy. Nie bez znaczenia są także stosunkowo wysokie ceny tych materiałów. W takich przypadkach dobrze jest dysponować niezależną techniką analityczną opartą na pomiarze innej właściwości fizycznych oznaczanej substancji. Taką alternatywą dla ICP MS mogą być metody elektrochemiczne, szczególnie woltamperometria.

POBIERANIE PRÓBEK: KONTROWERSYJNY ELEMENT BUDŻETU NIEPEWNOŚCI

Ewa Bulska

Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski

Jednym z istotnych elementów walidacji procedur pomiarowych jest wyznaczanie niepewności pomiarów, uwzględniając w miarę możliwości wszystkie składowe wpływające na końcowy wynik oznaczania. Zgodnie z wymaganiami dokumentów odniesienia do składowych wpływających na wynik pomiarów chemicznych zaliczamy również fizyczne operacje związane z przygotowaniem próbki, między innymi pobranie porcji próbki, odważanie, rozcieńczanie, a w przypadku ciał stałych przeprowadzanie do roztworu.

Tematem niniejszego wystąpienia będzie dyskusja na temat udziału w budżecie niepewności składowej związanej z pobieraniem próbek. W chwili obecnej wiele nieporozumień wynika z braku jednoznacznego rozdzielenia niepewności związanej z operacją pobierania próbki z materiału o odpowiedniej jednorodności z tą wynikającą z niejednorodności analizowanej substancji. Bardzo często właśnie niejednorodność substancji wynikająca z produkcji lub z różnorodności przyrodniczej jest badaną cechą, a uzyskane informacje są niezbędne przy charakteryzacji danej cechy. Stąd niezmiernie istotne jest odpowiednie zadanie pytania o cel prowadzonych pomiarów, czyli jednoznaczne określenie mierzonej cechy.

W określeniu 'pobieranie próbek' kryją się dwa elementy. Z jednej strony pobieranie próbek odnosi się do procesu uzyskania w miarę możliwości reprezentatywnej porcji materiału z całej szarży produkcyjnej, z dużego zbiornika wodnego, z określonego obszaru lasu, łąki czy innego elementu środowiska, lub z organizmu człowieka, w przypadku materiałów klinicznych. W tym przypadku niezmiernie istotne jest uprzednie określenie strategii pobierania próbek z uwzględnieniem odnośnych norm i wymagań statystycznych. Niezmiernie istotne jest również jednoznaczne rozdzielenie zagadnienia związanego z niejednorodnością badanego obiektu z powtarzalnością samej operacji pobierania danej substancji. Nie jest zasadne wkładanie do budżetu niepewności różnorodności przyrodniczej, w sytuacji gdy poznanie rozmieszczenia danego indywidualium chemicznego jest właśnie celem badań. Drugi obszar związany z pobieraniem próbek obejmuje operacje wykonywane w odniesieniu do tej porcji próbki, która trafiła do laboratorium. W tym przypadku konieczne jest również uprzednie określenie sposobu pobierania próbek analitycznych z uwzględnieniem zasad statystycznych. Nie zawsze jest łatwo wyróżnić jednoznacznie oba obszary, nie mniej niezmiernie istotne jest podjęcie takiej próby, każdorazowo przed budowaniem budżetu niepewności.

PROBLEM JAKOŚCI W ALCHEMII

Marcin Kisielewicz

Główny Urząd Miar

NOWE POLSKIE ATESTOWANE MATERIAŁY ODNIESIENIA: MAKA KUKURYDZIANA INCT-CF-3 I MAKA SOJOWA INCT-SBF-4 DLA POTRZEB NIEORGANICZNEJ ANALIZY ŚLADOWEJ – PRZYGOTOWANIE I ATESTACJA

H. Polkowska-Motrenko, R. Dybczyński, E. Chajduk, B. Danko, K. Kulisa, Z. Samczyński,
M. Sypuła, Z. Szopa

Zakład Chemii Analitycznej, Instytut Chemii i Techniki Jądrowej

W pracy przedstawiono proces przygotowania, oceny własności i atestacji nowych materiałów odniesienia (CRM) typu biologicznego: Mąki kukurydzianej INCT-CF-3 i Mąki sojowej INCT-SBF-4. Materiały przeznaczone są dla potrzeb nieorganicznej analizy śladowej, zostały wyprodukowane przez ICHTJ zgodnie z wymaganiami obowiązujących norm ISO¹⁻⁵. Materiałami wyjściowymi dla otrzymania CRM były dostępne w handlu mąki: kukurydziana i sojowa. Materiały wyjściowe poddawano rozdrobieniu, następnie wyodrębniano zawierającą ziarna o odpowiedniej średnicy frakcję przesiewając rozdrobniony materiał przez sita nylonowe. Zebrane 50 kg frakcje poddawano procesowi homogenizacji, po czym materiał rozdozowywano do pojemników, następnie prowadzono ostateczne badanie jednorodności. Wykazano, że materiały są jednorodne dla próbek o masach ≥ 100 mg. W celu zapewnienia trwałości pojemniki poddawano sterylizacji przez napromienianie wiązką elektronów. Przeprowadzono badania długo- i krótkoterminowej trwałości materiałów. Podstawą procesu atestacji było przeprowadzone w formule otwartej porównanie międzylaboratoryjne, w którym wzięły udział 92 laboratoria z 19 krajów. W celu ustalenia wartości atestowanych przeprowadzono statystyczną analizę danych^{6,7}. Ponadto dla niektórych pierwiastków wykonano analizy za pomocą metod definitywnych i wyniki tych analiz również wykorzystano w procesie atestacji. Oszacowano niepewność złożoną wartości atestowanych, zawierającą niepewność analityczną, niepewność trwałości i niepewność związaną z oznaczaniem suchej masy. W Mące kukurydzianej INCT-CF-3 wyznaczono wartości atestowane (certyfikowane) dla 16 pierwiastków i informacyjne dla 14 pierwiastków, a w Mące sojowej INCT-SBF-4 wartości atestowane dla 22 pierwiastków i informacyjne dla 9 pierwiastków.

LITERATURA:

1. ISO/IEC Guide 35, Certification of Reference Materials – General and Statistical Principles, ISO, Geneva, 2006
2. ISO Guide 30, Terms and Definitions Used in Connection with Reference Materials, ISO, Geneva, 1992
3. ISO/IEC Guide 34, Quality System Guidelines for the Production of Reference Materials, ISO, Geneva, 2000
4. ISO/IEC Guide 33, Uses of Certified Reference Materials, ISO, Geneva, 2000
5. ISO Guide 31, Contents of Certificates of Reference Materials, Geneva, 2000
6. R. Dybczyński, B. Danko, K. Kulisa, E. Maleszewska, H. Polkowska-Motrenko, Z. Samczyński, Z. Szopa, Preparation and Certification of the Polish Reference Material: Tea Leaves (INCT-TL-1) for inorganic trace analysis, Raporty IChTJ, Seria A nr 3/2002, Institute of Nuclear Chemistry and Technology, Warszawa, 2002
7. R. Dybczyński, B. Danko, K. Kulisa, E. Maleszewska, H. Polkowska-Motrenko, Z. Samczyński, Z. Szopa, Preparation and Certification of the Polish Reference Material: Mixed Polish Herbs (INCT-MPH-2) for inorganic trace analysis, Raporty IChTJ, Seria A nr 4/2002, Institute of Nuclear Chemistry and Technology, Warszawa, 2002

ZAPEWNIENIE JAKOŚCI WYNIKÓW W POMIARACH KONDUKTOMETRYCZNYCH

Władysław Kozłowski

Laboratorium Elektrochemii Zakładu Fizykochemii, Główny Urząd Miar

Pomiar przewodności elektrycznej właściwej roztworów elektrolitów, jako miary zawartości jonów w roztworach, jest metodą pomiarową stosowaną powszechnie w wielu dziedzinach, takich jak ochrona środowiska (woda i ścieki) i zdrowia ludzi (np. woda do spożycia przez ludzi), przemysł (np. farmaceutyczny, chemiczny, spożywczy), medycyna (np. dializa). Na metodzie konduktometrycznej oparte jest także określanie stopnia zasolenia (parametr wejściowy w badaniach klimatycznych i przy ostrzeganiu przed Tsunami) i zawartości substancji rozpuszczonych.

W okresie ostatnich kilkunastu lat nastąpiły zmiany wymagań metrologicznych dla tej dziedziny pomiarowej przejawiające się przyjęciem koncepcji wzorcowania podstawowych konduktometrycznych materiałów odniesienia za pomocą metody absolutnej (zastąpienie zalecenia OIML No 56 z roku 1980 Raportem Technicznym IUPAC z roku 2001). Oznaczało to w praktyce wymóg aby wtórne konduktometryczne materiały odniesienia były spójne z podstawowymi, których wartości wyznaczono ww. metodą.

Zakres mierzonych wartości przewodności elektrycznej właściwej w roztworach wodnych jest bardzo szeroki: od ok. $5 \cdot 10^{-6}$ S/m ($0,05 \mu\text{S/cm}$) dla ultra czystej wody do ok. 20 S/m ($200\,000 \mu\text{S/cm}$) dla bardzo stężonych elektrolitów. Wynikają stąd określone wymogi do spełnienia, różne dla poszczególnych zakresów pomiarowych, w celu prawidłowego przeprowadzenia pomiarów.

W niniejszej prezentacji przedstawiono warunki konieczne do spełnienia w celu zapewnienia spójności i porównywalności wyników pomiarów konduktometrycznych, zwracając szczególną uwagę na:

- stosowanie odpowiednich certyfikowanych materiałów odniesienia do wzorcowania czujników konduktometrycznych,
- wzorcowanie przyrządów pomiarowych (konduktometrów),
- szacowanie niepewności wyników przy wzorcowaniu czujników konduktometrycznych oraz pomiarów próbek cieczy.

Omówiono także czynniki wpływające na wyniki pomiarów, w szczególności temperatury oraz atmosferycznego CO_2 .

Dla niektórych zakresów pomiarowych (np. ultra czysta woda) i wyznaczanych wartości wielkości (np. stopień zasolenia) występują trudności w spełnieniu wszystkich ww. wymogów, co wynika odpowiednio z braku odpowiednich materiałów odniesienia lub nieaktualnych definicji wielkości.

W niniejszej prezentacji omówione są także projekty prac, podejmowanych w skali międzynarodowej, w celu wzmocnienia podstaw metrologicznych w tej dziedzinie pomiarowej.

NOWE PROCEDURY CHROMATOGRAFICZNEGO OZNACZANIA POZOSTAŁOŚCI ROZPUSSZCZALNIKÓW ORGANICZNYCH W OLEJACH JADALNYCH I PREPARATACH FARMACEUTYCZNYCH Z WYKORZYSTANIEM WYBRANYCH PROŚRODOWISKOWYCH TECHNIK EKSTRAKCYJNYCH

Magdalena Michulec

W pracy przedstawiono możliwość zastosowania bezrozpuszczalnikowych technik ekstrakcyjnych na etapie przygotowania próbek, w celu oznaczania pozostałości rozpuszczalników w olejach jadalnych i preparatach farmaceutycznych, przy pomocy kapilarnej chromatografii gazowej.

Zastosowano następujące techniki ekstrakcyjne:

- analizę fazy nadpowierzchniowej (HSA);
- mikroekstrakcję do fazy stacjonarnej (SPME);
- ekstrakcję do pojedynczej kropli (SDE).

Pozwoliły one na połączenie etapów izolacji i wzbogacenia analitów z jednoczesnym uproszczeniem składu matrycy.

Badaniami objęto anality należące do dwóch grup związków - rozpuszczalników organicznych często wykorzystywanych do ekstrakcji i syntezy w przemyśle farmaceutycznym i spożywczym. Do pierwszej z nich zaliczono: heksan, benzen, toluen, natomiast do drugiej: trichlorometan, 1,1,1-trichloroetan, tetrachlorometan, trichloroeten i tetrachloroeten.

Do oznaczeń końcowych zastosowano technikę kapilarnej chromatografii gazowej. W przypadku analitów pierwszej grupy wykorzystano detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID), a dla analitów z drugiej grupy detektor wychwyty elektronów (ECD).

W efekcie zaproponowano sześć procedur oznaczania w/w rozpuszczalników (po trzy dla każdej z grup).

Dla każdej z nich wyznaczono parametry optymalizacyjne (m.in. temperatura i czas ekstrakcji, objętość próbki) oraz walidacyjne (zakres pomiarowy, zakresy liniowości, granice wykrywalności i oznaczalności, precyzja, niepewność oznaczeń). Na tej podstawie przeprowadzono krytyczne porównanie opracowanych metodyk, biorąc pod uwagę m.in.: koszty aparaturowe oraz czas i nakład pracy potrzebne do przeprowadzenia analiz.

W pracy zaprezentowano również wyniki oznaczeń pozostałości rozpuszczalników w próbkach rzeczywistych z zastosowaniem opracowanych procedur a także sposoby ich modyfikacji w celu oznaczania w/w związków w próbkach stałych.

DOKŁADNOŚĆ: „ZAPOMNIANY” PARAMETR JAKOŚCI WYNIKÓW

Piotr Paślawski

Centralne Laboratorium Chemiczne, Państwowy Instytut Geologiczny

W dobie powszechnego panowania w laboratoriach walidacji i precyzji oraz niepewności w „zapomnienie popadło” pojęcie dokładności oraz reprezentatywności, oba uznawane przez M. Goła za podstawowe składniki jakości wyniku. W czasie porównań międzylaboratoryjnych analitycy ekscytują się uzyskanym współczynnikiem „Z” nie patrząc na to jaki popełnili błąd w stosunku do wartości odniesienia. Warto może przypomnieć podstawowe definicje parametrów jakości (według normy PN-ISO 5725-1:2002. Dokładność (poprawność i precyzja) metod pomiarowych i wyników pomiarów. Część 1: Ogólne zasady i definicje):

Dokładność (ang. accuracy): stopień zgodności między wynikami badania a przyjętą wartością odniesienia.

UWAGA Termin „dokładność”, jeżeli jest stosowany w odniesieniu do zbioru wyników badań, dotyczy połączenia składników losowych i wspólnego błędu systematycznego lub składnika obciążenia. (punkt 3.6 PN-ISO 5725-1:2002)

Poprawność (ang. trueness): stopień zgodności między wartością średnią otrzymaną na podstawie dużej serii wyników badania a przyjętą wartością odniesienia.

UWAGA Miara poprawności jest zwykle wyrażana w kategoriach obciążenia. (punkt 3.7 PN-ISO 5725-1:2002)

Obciążenie: różnica między wartością oczekiwaną wyników badania a przyjętą wartością odniesienia (ang. bias)

UWAGA Obciążenie jest całkowitym błędem systematycznym w odróżnieniu od błędu losowego. (punkt 3.8 PN-ISO 5725-1:2002).

Dokładność wyników można sprawdzać następującymi metodami uszeregowanymi według hierarchii ważności (od najważniejszej):

1. Analiza metodami pierwszorzędowymi (odniesienia)
2. Analiza certyfikowanych materiałów odniesienia
3. Analiza materiałów odniesienia
4. Udział w porównaniu międzylaboratoryjnym
5. Analiza roboczych materiałów odniesienia
6. Analiza przyrządem/metodą referencyjną
7. Analiza laboratoryjnego materiału kontrolnego
8. Analiza próbek z dodatkiem wzorca (kontrola odzysku)
9. Zastosowanie metod alternatywnych

Jeżeli laboratorium uzyska odpowiednią dokładność i precyzję analiz musi jeszcze spełniać odpowiednie kryteria jakości pracy laboratorium analitycznego (VAM, 2005) które stanowi:

1. Regularna kalibracja wag
2. Regularne sprawdzanie wag
3. Regularna kalibracja pipet
4. Regularne sprawdzanie pipet
5. Regularne sprawdzanie szkła miarowego
6. Regularna kalibracja przyrządów pomiarowych,
7. Stosowanie certyfikowanych materiałów odniesienia (CRM)
8. Stosowanie „domowych” materiałów kontrolnych
9. Udział w badaniach biegłości
10. Sprawdzanie obliczeń i przenoszenia danych
11. Sprawdzanie przydatności metod do danego celu przez ich walidację i okresową weryfikację walidacji
12. Regularny nadzór serwisowy nad przyrządami
13. Prowadzenie wewnętrznych auditów technicznych i auditów systemu zarządzania.

KOMPETENCJE TECHNICZNE LABORATORIUM – Z DOŚWIADCZEŃ AUDITORÓW

Tomasz Wontorski
Polskie Centrum Akredytacji

Piotr Paślawski
Krystyna Jakimowicz-Hnatyszak
Centralne Laboratorium Chemiczne, Państwowy Instytut Geologiczny

CZĘŚĆ I

– KOMPETENCJE LABORATORIUM – SKUTECZNOŚĆ LABORATORIUM

„Najwyższe kierownictwo powinno zakomunikować w organizacji znaczenie spełnienia wymagań klienta, jak też wymagań ustawowych i przepisów” (norma 17025).

Czego oczekuje klient od laboratorium? Oczekuje tego, że laboratorium skutecznie pomoże w rozwiązaniu jego problemów. Czy można zatem mówić o skuteczności laboratorium mając na uwadze definicję skuteczności – „stopień w jakim planowane działania są zrealizowane i planowane wyniki osiągnięte” (ISO 9000), potoczne rozumienie tego terminu i to, że w odniesieniu do laboratoriów mówimy o ich kompetencjach i to kompetencje laboratorium są potwierdzane w procesie akredytacji.

„Skuteczność laboratorium” można przełożyć na „jego produkt” – wynik miarodajny i kryjące się za tym jego cechy:

- wiarygodny (obszar systemu zarządzania kompetencji technicznych)
- użyteczny (obszar zarządzania organizacją i jakością)
- rzetelny (obszar zarządzania organizacją).

Auditor oceniający system zarządzania organizacją i jakością ocenia jak poszczególne składniki systemu wpływają na realizację zleceń klientów poprzez zapewnienie sprawnego działania wszystkich procesów związanych z zapewnieniem kompetencji technicznych laboratorium we wszystkich wspomnianych wyżej obszarach. Tym nie mniej należy zdawać sobie z tego sprawę, że w każdym procesie tkwi człowiek – personel laboratorium na każdym szczeblu zarządzania i realizacji pracy jest kluczem do skuteczności / sukcesu laboratorium. To przenosi się jednoznacznie na kompetencje techniczne laboratorium i ich ocenę.

CZĘŚĆ II

- KOMPETENCJE TECHNICZNE

W wystąpieniu zostaną omówione podstawowe wymagania techniczne które musi spełnić laboratorium:

- odpowiednia klasyfikacja przyrządów pomiarowych i przyrządów pomocniczych i wynikająca z tego nadzór metrologiczny,
- nadzór nad urządzeniami pracującymi poza laboratorium,
- nadzór nad pomieszczeniami wymagającymi monitorowania warunków środowiskowych,
- odpowiednie przechowywanie i przemieszczanie próbek w laboratorium,
- zapisy techniczne,
- raporty z badań i dokumentacja towarzysząca,
- sterowanie jakością badań,
- walidacja metod badawczych (ocena precyzji i dokładności pomiarów),
- szacowanie niepewności pomiarów,
- kryteria akceptacji wyników,
- pobieranie próbek,
- spójność pomiarowa, stosowanie odpowiednich wzorców i materiałów odniesienia.