



Rajmund Dybczyński

Rajmund Dybczyński

# Materiały odniesienia w nieorganicznej analizie śladowej

We współczesnym świecie wiele ważnych decyzji z dziedziny technologii, medycyny, ochrony środowiska, regulacji prawnych czy administracyjnych może zależeć od wyników analizy chemicznej, w tym także analizy śladowej.

Podstawowym warunkiem do podejmowania prawidłowych decyzji jest to, aby wspomniane wyniki były w pełni wiarygodne, to znaczy zarówno dokładne, jak i precyzyjne. Ilustracją tego, że nie zawsze warunek taki jest spełniony, są przytoczone w tabeli 1 wybrane rezultaty oznaczeń niektórych pierwiastków w różnych materiałach uzyskane w porównaniach międzylaboratoryjnych organizowanych przez rozmaite instytucje na przestrzeni ostatniego ćwierćwiecza. Rozrzut wyników sięgający kilku rzędów wielkości wskazuje na trudności, jakie napotyka współczesna analiza śladowa. Ważę problemu podkreśla fakt, że dane oznaczone jako „sel.labs” uzyskane zostały w porównaniach, w których uczestniczyły wyłącznie laboratoria wybrane na podstawie swego dużego doświadczenia i dobrej reputacji. Z przeglądu wyników przytoczonych w tabeli 1 widać, że dokładność ciągle jest problemem w analizie śladowej, a także, że wpływ czasu nie wpłynął w decydujący sposób na poprawę tej sytuacji.

Przyczyny występowania grubych błędów w analizie śladowej są liczne i różnorodne. Ich omówienie można znaleźć w opublikowanym ostatnio artykule przeglądowym [Chem.Anal., 46, 133 (2002)]. Paradoksalnie, postępowi w rozwoju aparatury analitycz-

nej w ostatnich czasach towarzyszyła tendencja do oszczędzania na kosztach osobowych w niektórych laboratoriach, co doprowadziło w wielu miejscach do stopniowej utraty nagromadzonego przez lata doświadczenia, a także traktowania drogiej aparatury jako „czarnej skrzynki”, która zawsze musi dać prawidłowe wyniki, co nie mogło się nie odbić na jakości rezultatów.

O ile każde laboratorium może we własnym zakresie sprawdzić precyzję oznaczeń, powta-

rzając je wielokrotnie i obliczając na przykład odchylenie standardowe, o tyle sprawdzenie dokładności jest dużo trudniejszym zadaniem. Można je zrealizować następującymi sposobami:

- a) analizując badaną próbkę za pomocą dwóch lub więcej technik analitycznych, opartych na różnych podstawach fizykochemicznych,
- b) poprzez uczestnictwo w porównaniach międzylaboratoryjnych,
- c) przez porównanie własnych wyników z wynikami uzyskanymi za pomocą metody definitywnej,
- d) analizując atestowany (certyfikowany) materiał odniesienia o matrycy i poziomie stężeń analitu(ów) zbliżonych do tych, jakie charakteryzują próbkę badaną.

Ten ostatni sposób jest najmniej kłopotliwy w wykonaniu i dostępny dla wszystkich laboratoriów.

## MATERIAŁY ODNIESIENIA

Definicje materiału odniesienia przedstawione są w ramce na lewym marginesie.

Przygotowanie i atestacja materiałów odniesienia jest procesem trudnym, długotrwałym i pracochłonnym, wymagającym udziału wielu specjalistów i stałego nadzoru osoby odpowiedzialnej od początku do końca kampanii. Poniżej przedstawiona jest strategia wypracowana i stosowana w Zakładzie Chemii Analitycznej Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie:

- Wybór rodzaju materiału
- Pozyskanie odpowiedniej ilości żądanego materiału
- Przygotowanie (rozdrabnianie, sianie, wydzielenie frakcji o odpowiedniej wielkości ziarna)
- Wstępne badania trwałości materiału
- Wybranie i zakup odpowiednich pojemników, etykiet itp.
- Wstępne badania jednorodności
- Scharakteryzowanie materiału pod względem zawartości składników głównych (fakultatywne)
- Rozdzielenie materiału do pojemników
- Ostateczne badanie jednorodności
- Sterylizacja radiacyjna (obowiązkowa dla materiałów biologicznych)
- Ustalenie metody i wykonanie oznaczenia zawartości wody

### MATERIAŁ ODNIESIENIA, (RM)

(ANG. REFERENCE MATERIAL)

■ materiał lub substancja, których jedna lub więcej wartości ich właściwości są dostatecznie jednorodne i na tyle dobrze określone, aby mogły być stosowane do wzorcowania przyrządu, do oceny metody pomiarowej lub do przypisania wartości właściwościom materiałów.

### MATERIAŁ ODNIESIENIA CERTYFIKOWANY (ATESTOWANY), (CRM),

(ANG. CERTIFIED REFERENCE MATERIAL)

■ materiał odniesienia opatrzony certyfikatem (atestem), charakteryzujący się wartością lub wartościami danej właściwości, które certyfikowano zgodnie z procedurą zapewniającą odniesienie do dokładnej realizacji jednostki miary, w której wyrażane są wartości danej właściwości; każdej wartości certyfikowanej powinna być przy tym przypisana niepewność odpowiadająca określonemu poziomowi ufności.

- Organizacja porównania międzylaboratoryjnego
- Zaplanowanie i wykonanie badań długookresowej trwałości materiału
- Opracowanie wyników (odrzucając wyniki odbiegających, obliczanie średnich arytmetycznych, odchyłeń standardowych, przedziałów ufności itd.)
- Ustalenie wartości „polecanych” (atestowanych, certyfikowanych) oraz „informacyjnych” na podstawie sformułowanych wcześniej kryteriów
- Druk atestu
- Materiał odniesienia gotowy do sprzedaży
- Kontynuacja testów długookresowej trwałości

Wszystkie etapy są ważne, ponieważ błąd w którejkolwiek z faz przygotowania i atestacji CRM może zniweczyć sukces całego przedsięwzięcia. Szczególne znaczenie ma jednorodność materiału. W przypadku CRM-ów przygotowywanych na bazie materiałów występujących w przyrodzie (ang. *natural matrix reference materials*) są to z reguły substancje niejednorodne w skali mikroskopowej, a pozorną jednorodność uzyskuje się przez rozdrobnienie i wydzielenie frakcji o odpowiednio małej średnicy ziaren oraz dokładne wymieszanie. Można wykażać, że względne odchylenie standardowe z tytułu

TABELA 1

Rozrzut wyników analitycznych obserwowany w porównaniach międzylaboratoryjnych dla niektórych „trudnych” pierwiastków				
Materiał	Pierwiastek	Liczba laboratoriów	Rozstęp wyników	Źródło, rok
Fuel	Ag	4 (sel.labs.)	0,0006-0,1 mg/kg	von Lehmden <i>et.al.</i> 1974
Oil	Hg	5 (sel.labs.)	0,005-0,4 mg/kg	
Coal	K	8 (sel.labs.)	20-2200 mg/kg	
Milk Powder IAEA A-11	Cd	8	1,1-1660 ng/g	Dybczyński <i>et.al.</i> 1980
	Co	18	0,004-51,5 mg/kg	
	Cr	16	0,016-1160 mg/kg	
	Ni	10	0,083-83,3 mg/kg	
Milk Powder IAEA A-11	Co	7 (sel.labs.)	3,7-40 ng/g	Byrne <i>et.al.</i> 1987
	Mo	6 (sel.labs.)	79-400 ng/g	
	Ni	4 (sel.labs.)	22,1-500 ng/g	
Whey Powder IAEA-155	Cd	25	0,73-38000 ng/g	Zeiller <i>et.al.</i> 1990
	Co	22	3,4-4980 ng/g	
	Cu	42	0,183-38,3 mg/kg	
	Ni	20	0,18-35,4 mg/kg	
Oriental Tobacco Leaves CTA-OTL-1	Cr	43	0,038-11,6 mg/kg	Dybczyński <i>et.al.</i> 1993
	Cs	17	0,117-315 mg/kg	
	Na	43	48,2-8083 mg/kg	
	Pb	40	0,051-19,5 mg/kg	
Virginia Tobacco Leaves CTA-VTL-2	Ca	48	0,086-5,523 wt%	Dybczyński <i>et.al.</i> 1997
	Ni	33	0,002-22,267 mg/kg	
	Pb	44	0,083-42,5 mg/kg	
	Se	10	0,09-0,315 mg/kg	
	Zn	66	9,40-1030,7 mg/kg	
Tea Leaves INCT-TL-1	Al	31	6,82-3021 mg/kg	Dybczyński <i>et.al.</i> 2002
	Cd	57	5,6-1870 ng/g	
	Na	52	11,5-8073 mg/kg	
	Pb	66	0,050-20,3 mg/kg	
	U	8	8,5-368 ng/g	
Mixed Polish Herbs INCT-MPH-2	Al	33	4,2-1095 mg/kg	Dybczyński <i>et.al.</i> 2002
	Co	42	0,038-18,3 mg/kg	
	Hg	26	6,0-946 ng/g	
	Mn	81	22-1515 mg/kg	
	Na	53	170-20700 mg/kg	
	P	16	33,5-6486 mg/kg	
	Se	14	9,6-720 ng/g	

niejednorodności jest w przybliżeniu proporcjonalne do  $r^3/2$  (gdzie  $r$  jest średnim promieniem ziarna materiału) i odwrotnie proporcjonalne do pierwiastka kwadratowego z masy próbki. Pożądane jest więc, aby CRM składał się z możliwie wąskiej frakcji ziaren o małej średnicy. Producent materiałów odniesienia powinien zawsze określić minimal-

średnią generalną, jej odchylenie standardowe, przedział ufności itd. Kwalifikacja czy ostateczny rezultat dla danego pierwiastka może zostać uznany za wartość atestowaną (certyfikowaną), wartość informacyjną czy też pozostaje poza tymi kategoriami i odbywa się z zastosowaniem szeregu kryteriów opartych na długoletnim doświadczeniu.

TABELA 2

Przykłady materiałów odniesienia o matrycy nieorganicznej				
Materiał [rok]	Pierwiastki, dla których wyznaczono:		Minimalna polecana masa próbki	Źródło
	Wartości atestowane [certyfikowane]	Wartości informacyjne		
Apatite concentrate, [CTA-AC-1] [1989]	Ba, Ca, Ce, Co, Cu, Eu, Gd, Hf, La, Lu, Mn, Na, Nd, Sc, Si, Sm, Ta, Tb, Th, Ti, U, V, Y, Yb, Zn	Al, Cr, Dy, Er, Fe, Ho, K, Mg, Ni, Pr, Sr, Zr	100 mg	Dybczyński et.al., 1989
Fine fly ash [CTA-FFA -1] [1990]	Al, As, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Er, Eu, F, Fe, Gd, Hf, La, Li, Lu, Mn, Na, Nd, Ni, P, Pb, Rb, Sb, Sc, Si, Sm, Sr, Ta, Tb, Th, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn	Be, Ca, Cd, Ga, In, K, Mg, Mo, Se, Ti	100 mg	Dybczyński et.al., 1990
IAEA Lake Sediment, SL-1 [1979]	As, Ba, Br, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Fe, Hf, La, Mn, Na, Nd, Ni, Pb, Rb, Sb, Sc, Sm, Th, Ti, U, V, Yb, Zn		100 mg	IAEA/RL/64 Dec., 1979
NBS Buffalo River Sediment, SRM 2704 [1988]	Al, As, Ba, C, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Sb, Si, Ti, Tl, U, V, Zn	Br, Ce, Cl, Cs, Dy, Eu, Ga, Hf, I, La, Li, Lu, Rb, Sc, Se, Sm, Sn, Sr, Th, Yb, Zr	250 mg	Certificate of Analysis, NBS, 1988
Zinnwaldite ZW-C [1994]	Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, F, Fe, Hf, Ho, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Nd, Ni, P, Pb, Pr, Rb, Sb, Sc, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Th, Ti, Tl, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn, Zr	Cl, S,	400 mg	Govindaraju et.al. 1994
BCR CRM 277, Estuarine Sediment [1992]	As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sc, Se, Zn	Ag, Al, Ba, Be, Br, Ca, Ce, Co, Cs, Eu, Fe, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, P, Sb, Si, Ti, Th, U, V	100 mg	BCR Reference Materials Catalog 1992

ną masę, powyżej której jednorodność materiału jest gwarantowana. Istnieją różne podejścia do sposobu atestacji i omówienie ich przekracza ramy niniejszego artykułu. Bliższe dane można znaleźć w artykułach przeglądowych i monografiach.

W Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej atestacja materiału-kandydata na CRM oparta jest na wynikach porównania międzylaboratoryjnego o zasięgu światowym. Sposób opracowania wyników wraz z późniejszymi modyfikacjami obejmuje odrzucanie wyników odbiegających za pomocą czterech kryteriów stosowanych współbieżnie, po czym oblicza się

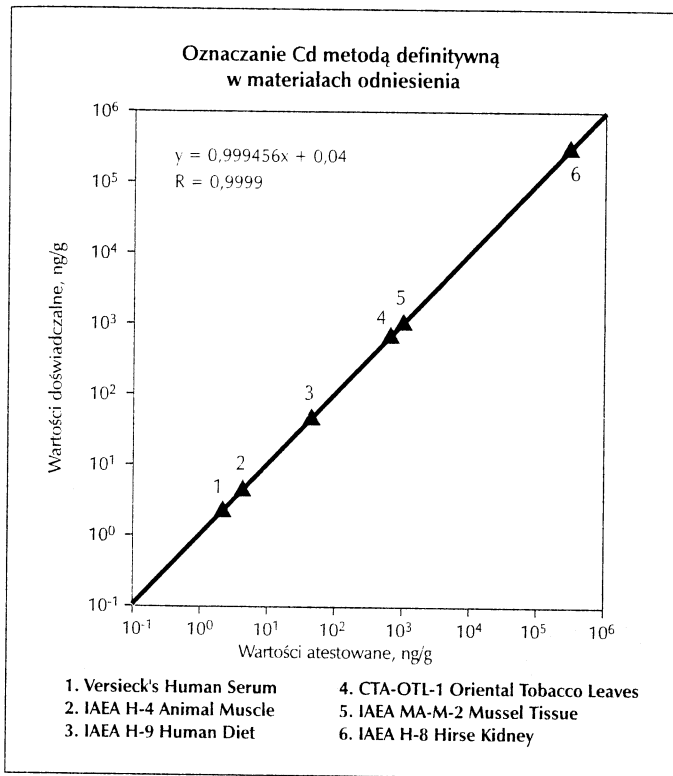
Ostatnio wyniki badań długookresowej trwałości są również brane pod uwagę przy określaniu całkowitej niepewności wartości atestowanej.

Ważną rolę w procesie atestacji materiałów odniesienia mogą odegrać tak zwane metody definitywne, to jest metody gwarantowanej dokładności.

Metody definitywne dostępne są jednak jedynie w nielicznych wyspecjalizowanych laboratoriach. Stosowane są tu przede wszystkim metody spektrometrii masowej z rozcieńczeniem izotopowym. Ostatnio zaproponowano do tego celu także wariant radiochemicznej neutronowej analizy aktywacyjnej, polegają-

cy na selektywnym i ilościowym wydzieleniu oznaczonego pierwiastka (po napromienianiu neutronami) za pomocą chromatografii kolumnowej zakończonym pomiarem spektrometrycznym.

Na rysunku 1 przedstawione są wyniki oznaczania kadmu za pomocą takiej właśnie metody definitywnej w sześciu CRM. Jak widać, uzyskano doskonałą



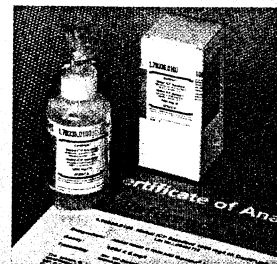
zgodność z wartościami certyfikowanymi, przy zawartościach Cd w tych materiałach różniących się blisko o 6 rzędów wielkości. Jednocześnie, tak dobra zgodność jest pośrednim potwierdzeniem dobroci proponowanego i stosowanego przez nas sposobu opracowania wyników porównań międzylaboratoryjnych, ponieważ cztery spośród tych CRM-ów były certyfikowane tym właśnie sposobem.

#### ZASTOSOWANIA MATERIAŁÓW ODNIESIENIA

CRM-y są stosowane do sprawdzania (walidacji) nowej metody analitycznej, sprawdzania kwalifikacji nowego laboratorium, nowego analityka itd. Bywają także stosowane jako próbki kontrolne w rutynowych sprawdzaniach prawidłowości pracy laboratoriów z zastosowaniem kart kontrolnych. Istnieją przypadki stosowania CRM-ów jako wielopierwiastkowych wzorców do kalibracji aparatury pomiarowej. Praktyka taka powinna być jednak ograniczona do zupełnie wyjątkowych przypadków, ponieważ analityk pozbawiony jest wtedy możliwości niezależnego sprawdzenia dokładności, co powinno być główną funkcją CRM-ów.

## Najwyższej klasy wzorce do spektroskopii atomowej

Przy pomiarach metodami instrumentalnymi osiągnięcie prawidłowych wyników wymaga kalibracji urządzeń. Co więcej, do uzyskania rzetelnych rezultatów niezbędne są wiarygodne wzorce. Oferujemy wysokiej klasy materiały wzorcowe do metod spektroskopii atomowej - wszystkie odniesione do materiału referencyjnego z NIST.



wzorce do ICP

- jedno-pierwiastkowe o stężeniu 1000 mg/l w opakowaniach 100 ml
- wielo-pierwiastkowe m.in. dedykowane do kalibracji długości fali, do analizy wód powierzchniowych, do analizy osadów ściekowych i inne

wzorce do AAS

- gotowe roztwory o stężeniu 1 000 mg/l (dla niektórych pierwiastków również 10 000 mg/l) w opakowaniach 100 lub 500 ml
- koncentraty (Titrisol<sup>®</sup>) w ampulkach do samodzielnego rozcieńczenia.

Wszystkie wzorce do spektroskopii atomowej mają całkowity okres przydatności do użycia 3 lata.

Zapraszamy do odwiedzenia naszego stoiska podczas targów EuroLab 2003, Warszawa, 26-28 luty 2003 r., PKiN - Sala Marmurowa, sektor C stoisko 12

Merck Sp. z o.o.

ul. Banderii 4, 01-164 Warszawa

tel.: (0-22) 5359700, fax: (0-22) 5359703

e-mail: lpro.mm@merck.pl, www.merck.pl

MERCK

Jeżeli analytyk uzyskuje prawidłowy wynik dla materiału odniesienia (tzn. wynik zgodny z atestem), można zakładać, że uzyska także prawidłowe wyniki, analizując nieznanne próbki, pod warunkiem że rodzaj

d) typ matrycy i poziom stężeń analytów podobny do próbek analizowanych rutynowo

e) łatwa w wykonaniu metoda oznaczania zawartości wilgoci (co jest potrzebne do odniesienia stę-

TABELA 3

Przykłady materiałów odniesienia o matrycy organicznej				
Materiał (rok)	Pierwiastki, dla których wyznaczono:		Minimalna polecana masa próbki	Źródło
	Wartości atestowane (certyfikowane)	Wartości informacyjne		
NIST Oyster Tissue, SRM 1566a (1989)	Al, Ag, As, Ba, Ca, Cd, Cl, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, I, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, Se, Sr, U, V, Zn	Au, Ce, Cs, Eu, F, Hf, La, Rb, Sb, Sc, Sn, Ta, Tb, Th	250 mg	Certificate of Analysis, NIST, 1989
NIST Wheat flour, SRM 1567a (1988)	Al, Ca, Cd, Cu, Fe, K, Na, Mg, Mn, Mo, P, Rb, S, Se, Zn	As, Br, Cl, Hg, I, Sn, U, V, W	500 mg	Certificate of Analysis NIST, 1988
NIST Spinach Leaves SRM 1570a (1994)	Al, As, B, Ca, Cd, Co, Cu, Hg, K, Mn, N, Na, Ni, P, Se, Sr, Th, V, Zn	Eu, Mg, N (Kjeldahl), Pb, Rb, S, Sc, U	150 mg	Certificate of Analysis NIST, 1994
INCT Oriental Tobacco Leaves CTA-OTL-1 (1996)	Al, As, Ba, Br, Ca, Cd, Ce, Cr, Cs, Cu, Eu, K, La, Li, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Rb, S, Se, Sm, Sr, Tb, Th, V, Zn	Au, Cl, Fe, Hf, Hg, Mo, Na, Sb, Sc, U, Yb	100 mg, ale jednorodność potwierdzona dla niektórych pierwiastków w próbkach 1,5 mg	Dybczyński <i>et.al.</i> 1996
INCT Virginia Tobacco Leaves CTA-VTL-2 (1997)	As, Ba, Br, Ca, Cd, Ce, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Hf, Hg, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Rb, Sb, Sm, Sr, Tb, Th, U, V, W, Zn	Al, Eu, Na, Sc, Se, Si, Ta, Ti, Yb	1 mg	Dybczyński <i>et.al.</i> 1997
INCT Tea Leaves INCT-TL-1 (2002)	Al, As, Ba, Br, Ca, Cd, Ce, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, Eu, Hg, K, La, Lu, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, S, Sc, Sm, Sr, Tb, Th, Ti, V, Yb, Zn	B, Fe, Hf, Nd, P, Sb, Se, Ta, Ti, Tm	100 mg, ale jednorodność potwierdzona dla niektórych pierwiastków w próbkach 5 mg	Dybczyński <i>et.al.</i> 2002
INCT Mixed Polish Herbs INCT-MPH-2 (2002)	Al, As, Ba, Br, Ca, Cd, Ce, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, Eu, Hf, Hg, K, La, Lu, Mg, Mn, Nd, Ni, Pb, Rb, S, Sb, Sc, Sm, Sr, Ta, Tb, Th, V, Yb, Zn	Fe, Mo, Na, P, Ti, Ti, U, W	100 mg, ale jednorodność potwierdzona dla niektórych pierwiastków w próbkach 5 mg	Dybczyński <i>et.al.</i> 2002

ich matrycy i poziom(y) zawartości pierwiastków śladowych są podobne do analogicznych cech CRM. Tak więc stosowanie CRM zapewnia transfer dokładności i pozwala na osiągnięcie spójności pomiarowej w skali globalnej.

Cechy dobrego CRM dla nieorganicznej analizy śladowej można określić następująco:

- duża liczba pierwiastków atestowanych
- dobra jednorodność względem pierwiastków śladowych, w tej liczbie także tych obecnych w bardzo niskich stężeniach
- długookresowa trwałość

zeń pierwiastków do dobrze zdefiniowanego „stanu suchego”).

W tabeli 2 pokazano kilka przykładów materiałów odniesienia o matrycy nieorganicznej, a w tabeli 3 przykłady materiałów o matrycy organicznej wraz z informacjami o minimalnych masach próbek zalecanych do analizy.

Informacje o materiałach odniesienia z różnych źródeł można znaleźć między innymi w Internecie w bazie danych przygotowanej przez Międzynarodową Agencję Energii Atomowej pod adresem: <http://www.iaea.org/programmes/nahunet/e4/nmrm/index.htm>