



PIOTR KONIECZKA*



BOGDAN ZYGMUNT*



JACEK NAMIEŚNIK*
e-mail: cheman@pg.gda.pl

* Katedra Chemii Analitycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska

Celem badań było określenie biegłości laboratoriów w zakresie oznaczania analitów z grupy PCB w próbkach środowiskowych.

Piotr Konieczka, Bogdan Zygmunt, Jacek Namieśnik

Badanie biegłości laboratoriów

W ZAKRESIE OZNACZANIA ZAWARTOŚCI ANALITÓW Z GRUPY PCB W PRÓBKACH OSADU RZECZNEGO – WCH PG PCB1

Badania stanowią pierwszy etap wieloletniego projektu dotyczącego badań biegłości laboratoriów analitycznych w Polsce w zakresie oznaczania związków organicznych w różnego rodzaju matrycach środowiskowych.

Badania przeprowadzono we współpracy ze Stowarzyszeniem RefMat oraz firmą LGC Promochem Sp. z o.o. Były one poprzedzone rozpropagowaniem informacji na ich temat, które ukazały się w czasopiśmie „Analityka” oraz na stronie domowej stowarzyszenia RefMat.

Przedmiotem badań był certyfikowany materiał odniesienia – METRANAL 2 wyprodukowany przez firmę Analytika, którego skład (w stosunku do analitów będących przedmiotem badań) wraz z wartościami całkowitej rozszerzonej niepewności przedstawiono w tabeli 1.

Chęć uczestnictwa w badaniach zgłosiło 25 laboratoriów z terenu całej Polski.

Uczestnikom rozesłano po dwie próbki certyfikowanego materiału odniesienia (osad rzeczny), w których

swoich wyników w raporcie. Kodowanie zapewnia anonimowość uczestnikom badania biegłości – kod danego laboratorium jest ujawniony tylko temu laboratorium.

Uczestnikom nie narzucano określonej metodyki analitycznej. Wręcz przeciwnie, celem badania było określenie biegłości laboratoriów z zastosowaniem rutynowo przez nie wykorzystywanych metodyk analitycznych.

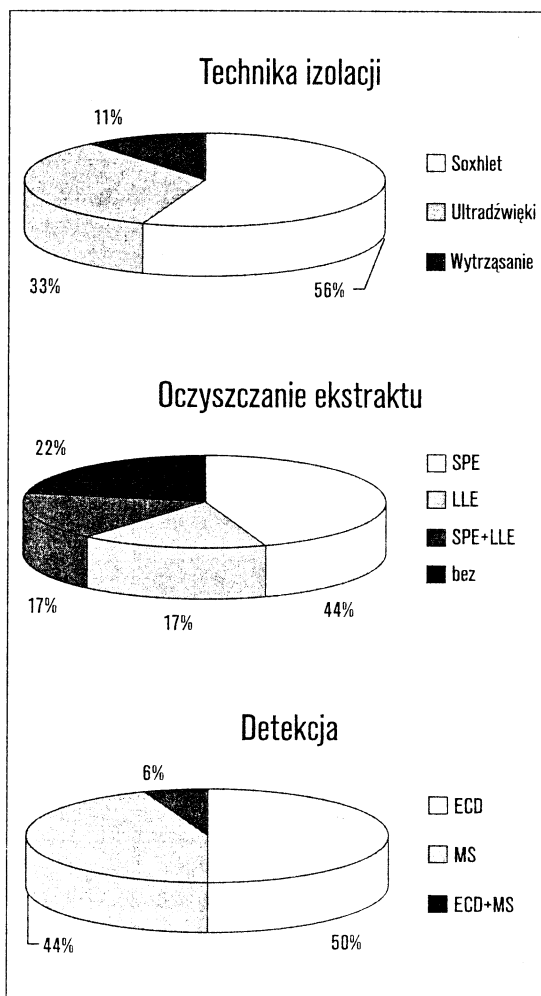
TABELA 1

Certyfikowane zawartości analitów z grupy PCB w próbkach osadu rzeczneego		
Analit [µg/kg]	Stężenie [µg/kg]	Całkowita rozszerzona niepewność [k=2] [µg/kg]
PCB-52	29,2	9,0
PCB-118	12,2	3,2
PCB-138	61,3	15,4
PCB-153	70,2	19,8
PCB-180	63,6	15,4

należało oznaczyć zawartość analitów z grupy PCB (numery IUPAC – 52, 118, 138, 153 i 180) oraz roztwór wzorcowy wyżej wymienionych analitów w izo-oktanie (sporządzone przez LGC – Anglia).

Ostateczne wyniki oznaczeń nadesłało 18 laboratoriów

Każdemu ze zgłoszonych laboratoriów (25) nadano losowo wybrany kod w postaci: lab^{xx}. Ten kod jest podstawą dla danego laboratorium do znalezienia



Rys. 1. Procentowe udziały poszczególnych technik izolacji, oczyszczania ekstraktu i oznaczeń końcowych stosowanych przez laboratoria uczestniczące w badaniach biegłości. SPE – ekstrakcja do fazy stałej, LLE – ekstrakcja w układzie ciecz-ciecz; ECD – detektor wychwytu elektronów; MS – spektrometr mas

Laboratoria stosowały na etapie izolacji analitów następujące techniki:

- ekstrakcja w aparacie Soxhleta (lub jej odmiany) – 10 laboratoriów;
- ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika wspomagana ultradźwiękami – 6 laboratoriów;
- wytrąsanie z rozpuszczalnikiem – 2 laboratoria.

Zdecydowana większość laboratoriów przeprowadzała etap oczyszczania ekstraktu (14 laboratoriów), wykorzystując w tym celu głównie technikę ekstrakcji do fazy stałej (SPE).

Na etapie oznaczeń końcowych stosowano chromatografię gazową połączoną z detektorem wychwyty elektronów – 10 laboratoriów, i detektorem mas – 9 laboratoriów – jedno laboratorium zastosowało oba detektory.

Na rysunku 1 przedstawiono procentowe udziały poszczególnych technik izolacji, oczyszczania ekstraktu i oznaczeń końcowych stosowanych przez laboratoria uczestniczące w badaniach biegłości.

Na etapie kalibracji zastosowano głównie metodę krzywej kalibracyjnej. Dodatkowo w kilku przypadkach zastosowano technikę wzorca wewnętrznego. Tylko jedno laboratorium zastosowało technikę rozcieńczenia izotopowego na tym etapie analizy.

Każdemu z uczestników rozesłano do wypełnienia arkusz kalkulacyjny, w którym, oprócz wyników oznaczeń, należało umieścić podstawowe informacje

związane z przygotowaniem próbek osadu do analizy i oznaczaniem zawartości analitów z grupy PCB.

Analizując nadesłane wyniki oznaczeń, można było zaobserwować dość znaczną zgodność pomiędzy wynikami uzyskanymi w danym laboratorium dla dwóch próbek osadu. Dlatego też dalszej obróbce statystycznej poddawano obliczone wartości średnie wyników oznaczeń analitów w tych dwóch próbkach.

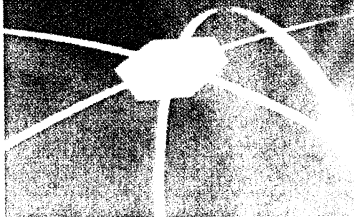
W większości z laboratoriów nie przeprowadzono szacowania wartości złożonej niepewności otrzymanych wyników oznaczeń. Widać, że jest to wciąż dość poważny i wymagający rozwiązania problem dla polskich laboratoriów analitycznych. W przypadku gdy wartość złożonej niepewności nie była podana przez wykonawców, określano ją jako średnią arytmetyczną z różnic między wynikami dla dwóch próbek.

Dla przykładu na rysunku 2 przedstawiono graficznie obliczone wartości średnie wraz z wartościami niepewności – dla jednego analitu z grupy PCB (IUPAC Nr 52). Na wykresie zaznaczono także wartość certyfikowaną (wraz z niepewnością) dla materiału odniesienia będącego przedmiotem badań.

W celu wyeliminowania wyników odbiegających zastosowano test Hampla. W związku z tym obliczono wartości mediany oraz odchylenia od tej wartości każdego z wyników. Następnie z tak otrzymanego zbioru odchyleń wyznaczono medianę. Jeżeli wartość

XRF Support Group

X-ray fluorescence analysis resources



www.xrfsupport.com

**Akcesoria i usługi
w zakresie analizy XRF**



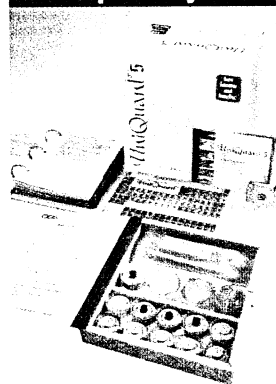
Partner w Polsce:

METIMEX

dr inż. Jerzy Springer
ul. Górnicza 10, 44-120 Pyskowice
tel./fax: +48 32 2332472
www.metimex.com.pl
e-mail: metimex@neostrada.pl

FLUXANA

Aplikacje



Akcesoria



Preparatyka



FLUXANA Dr Rainer Schramm
Bonhoefferweg 1, 47551 Bedburg-Hau
tel. +49 2821 973875
fax +49 2821 973876
www.fluxana.de
e-mail: info@fluxana.de

PRODUKTY:
Analiza XRF
Stapianie i topniki
Materiały referencyjne

odchyłki wyniku oznaczenia przekraczała 4,5-krotnie wartość mediany z odchyłek, dany wynik uznawano jako odbiegający.

Uzyskane wartości średnie porównano z wartością oczekiwaną, stosując dwie metody:

- wykorzystując niepewność wartości odniesienia i wartości średniej;
- wykorzystując test Z i uwzględniając niepewność wyznaczenia wartości odniesienia oraz, zgodnie z najnowszymi dyrektywami UE, możliwość wystąpienia odchyłki wyniku od wartości odniesienia w przedziale - 20% - +10% (zgodnie z zaleceniami zawartymi w najnowszych dyrektywach UE).

Obliczenia przeprowadzono na podstawie sprawdzenia poniższych zależności: jeżeli

$$|x_i - x_{odn}| < 2\sqrt{u(x_i)^2 + u(x_{odn})^2}$$

- wynik uznawany jest za zgodny z wartością odniesienia; jeżeli

$$|x_i - x_{odn}| < 2\sqrt{u(x_i)^2 + u(x_{odn})^2}$$

- wynik uznawany jest za niezgodny z wartością odniesienia;

gdzie:

- x_i - wynik oznaczenia;
- x_{odn} - wartość odniesienia;
- $u(x_i)$ - niepewność wyniku oznaczenia;
- $u(x_{odn})$ - niepewność wartości odniesienia.

W tabeli 2 zestawiono wyniki porównania uzyskanych wartości średnich z wartościami odniesienia na podstawie powyższego założenia.

Kolejnym etapem statystycznej obróbki wyników było zastosowanie testu Z.

Wartość parametru Z obliczano na podstawie zależności:

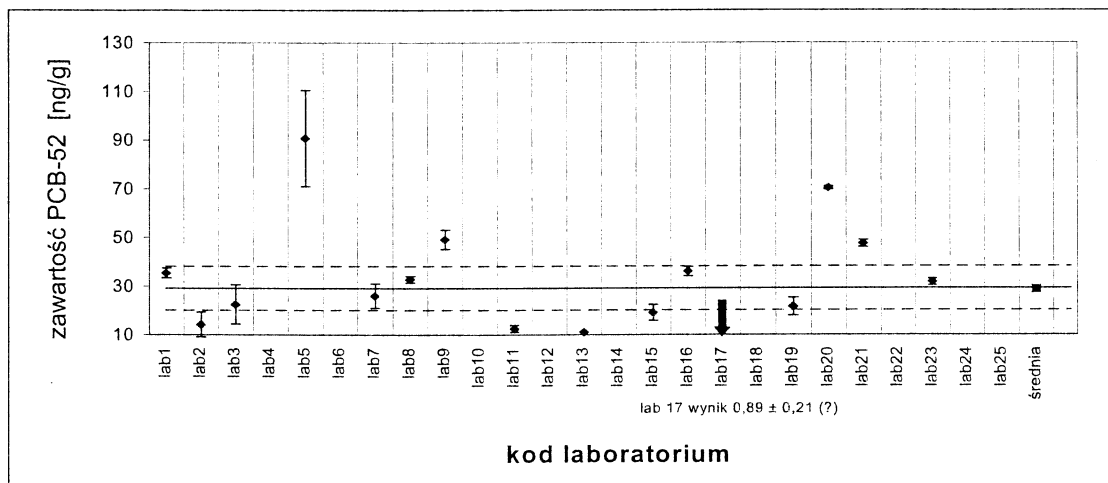
$$Z = \frac{|x_i - x_{odn}|}{U}$$

gdzie:

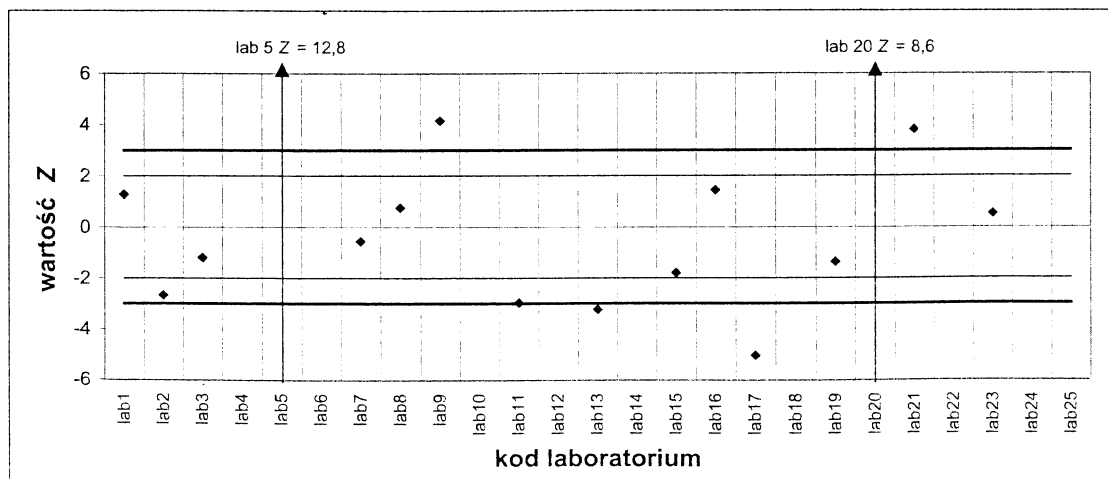
U - złożona niepewność będąca składową niepewności wartości odniesienia i niepewności związanej z dopuszczalnym odchyleniem wartości średniej od wartości odniesienia.

Na podstawie obliczeń skonstruowano odpowiednie wykresy. Jako przykładowy na rysunku 3 przedstawio-

Rys. 2. Porównanie otrzymanych wartości wyników oznaczeń analitu z grupy PCB - [PCB-52] w próbkach osadu rzeczynego z wartością odniesienia; czerwona linia ciągła - wartość odniesienia; czerwone linie przerywane - niepewność; tzw. słupki błędów - niepewność poszczególnych wyników oznaczeń



Rys. 3. Wartości parametrów Z obliczone dla poszczególnych wyników oznaczeń analitu z grupy PCB (PCB-52) w próbce certyfikowanego materiału odniesienia (osad rzeczyny); cienkie czerwone linie ciągłe - zakres wartości parametru $Z \pm 2$ (dla poziomu prawdopodobieństwa 95%); grube czerwone linie ciągłe - zakres wartości parametru $Z \pm 3$



no wykres otrzymany dla jednego analitu z grupy PCB (IUPAC Nr 52). Wnioskowanie z testu Z jest następujące:

jeżeli $|Z| \leq 2$ – wynik uznaje się za zgodny z wartością odniesienia;

$2 < |Z| < 3$ – wynik wątpliwy;

$|Z| \geq 3$ – wynik uznaje się za niezgodny z wartością odniesienia.

Analizując nadesłane wyniki badań, przede wszystkim należy zwrócić uwagę na fakt, iż tylko 5 z 18 laboratoriów podało wyniki z wartością złożonej niepewności. Wynika z tego, że w przypadku polskich laboratoriów analitycznych szacowanie niepewności pomiaru stanowi wciąż dość poważny problem. Było to niewątpliwą przyczyną kłopotów związanych z interpretacją nadesłanych wyników oznaczeń. Zastosowana procedura szacowania dla tych laboratoriów wielkości niepewności jako średniej z różnic pomiędzy dwoma wynikami (dla dwóch próbek osadu rzeczno-rozesłanych do analizy) powoduje niestety niedoszacowanie wartości niepewności i może prowadzić do błędnego wnioskowania w przypadku porównania wartości średniej z wartością odniesienia uwzględniającego wartości niepewności. W tym też celu porównania dokonano dodatkowo na podstawie zastosowania testu Z.

Na uwagę natomiast zasługuje fakt, iż wśród nadesłanych 87 wyników tylko 6 uznano za odbiegające (ang. *outlier results*).

Obliczone na podstawie wyników z każdego z laboratoriów wartości średnie (po odrzuceniu wyników odbiegających) dla każdego z analizowanych analitów z grupy PCB pozostają w zgodności z wartościami certyfikowanymi. Porównanie tych wartości przedstawiono na rysunku 4.

Analiza wyników z zastosowaniem testu Z:

ponad połowa (54%) nadesłanych wyników jest zgodna z wartością odniesienia ($|Z| \leq 2$);

z kolei 33% wyników różni się w sposób statystycznie istotny od wartości odniesienia ($|Z| \geq 3$).

Największym problemem analitycznym było oznaczenie zawartości analitu PCB-153. Wynika to z możliwości koelucji tegoż związku z innymi analitami z grupy PCB (np. PCB-168).

Niewątpliwie trudności związane przede wszystkim z szacowaniem niepewności pomiaru analitycznego skłaniają do sugestii zorganizowania odpowiednich szkoleń w tym zakresie.

Należy stwierdzić, że ogólne wyniki badań biegłości są zadowalające. Wśród uczestniczących w badaniach laboratoriów nie było takiego, którego wszystkie wyniki oznaczeń różniłyby się od wartości odniesienia.

Uczestnictwo w kolejnych, przygotowywanych badaniach biegłości pozwoli na wyjaśnienie i rozwiązanie niektórych z wyżej wymienionych problemów.

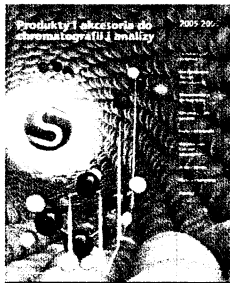
W najbliższym czasie przeprowadzone zostaną badania biegłości, których przedmiotem będzie oznaczanie

Kompleksowe rozwiązania dla chemików analityków!

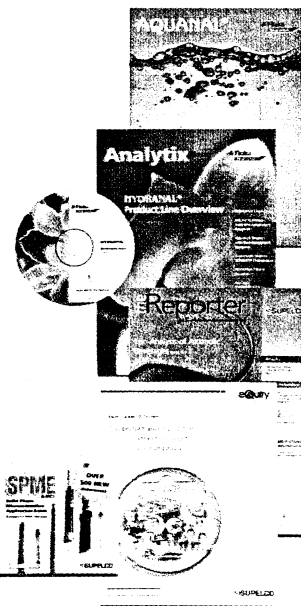
Produkty, którym możesz zaufać, serwis, na którym możesz polegać oraz nowości, których oczekujesz. Ponad 30 000 produktów do analizy chemicznej firm Fluka, Riedel-de Haën oraz Supelco.



- testy i odczynniki do analizy wody AQUANAL®
- odczynniki do oznaczania wody metodą Karla Fischera HYDRANAL®
- wzorce i odczynniki do analizy śladowej
- wzorce PESTANAL® do analizy pozostałości
- certyfikowane materiały odniesienia BCR®/IRMM
- zestawy do analizy próbek środowiskowych
- rozpuszczalniki do HPLC, GC, LC-MS
- literatura uzupełniająca: Analytix, Analytix Notes, Analytix LabInfo



- kolumny i akcesoria do HPLC i GC
- produkty do SPE i SPME
- analiza powietrza
- aparaty do ekstrakcji i zagęszczania próbek
- fiołki i strzykawki
- wzorce chromatograficzne
- sprzęt laboratoryjny
- literatura uzupełniająca: The Reporter for Europe, biuletyny techniczne, aplikacje

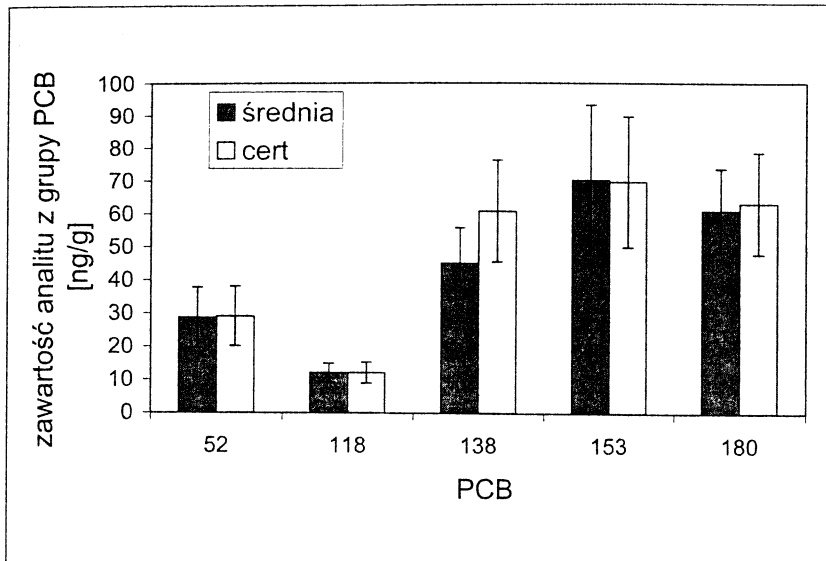


Zapraszamy od odwiedzenia naszego stoiska podczas VII Polskiej Konferencji Chemii Analitycznej w Toruniu, 3-7 lipca 2005.

SIGMA-ALDRICH Sp. z o.o.
Szulągowska 30 • 61-626 Poznań
tel. (+61) 829 01 00 • fax (+61) 829 01 20
e-mail: plcustsv@europe.sial.com

sigma-aldrich.com


SIGMA-ALDRICH



Rys. 4. Porównanie uzyskanych wartości średnich z wyników nadesłanych przez poszczególne laboratoria z wartościami certyfikowanymi. „Słupki błędów” obrazują całkowitą rozszerzoną niepewność dla współczynnika rozszerzenia $k=2$.

nie zawartości analitów z grupy WWA w próbkach osadu rzeczno: WCH PG WWA1. Szczegółowe informacje dotyczące realizowanych i planowanych badań biegłości organizowanych przez Katedrę Chemii Analitycznej Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej we współpracy ze Stowarzyszeniem RefMat oraz firmą LGC Promochem Sp. z o.o. można znaleźć na stronie domowej stowarzyszenia RefMat: <http://www.refmat.org.pl>

TABELA 2

Wyniki porównania uzyskanych wartości średnich z wartościami odniesienia

Kod laboratorium	Anality z grupy PCB				
	PCB-52	PCB-118	PCB-138	PCB-153	PCB-180
lab01	+	-	-	+	-
lab02	-	-	+	+	+
lab03	+	+	+	+	+
lab05	-	-	+	-	+
lab06	N	+	-	-	+
lab07	+	-	+	+	+
lab08	+	-	-	-	+
lab09	-	+	-	-	-
lab11	-	-	-	-	-
lab13	-	-	+	+	+
lab15	-	-	+	+	+
lab16	+	+	+	-	-
lab17	-	-	-	-	-
lab19	+	+	+	+	+
lab20	-	-	-	-	-
lab21	-	+	-	-	-
lab22	N	N	-	-	-
lab23	+	+	-	+	+

gdzie: „+” – wynik zgodny z wartością odniesienia;
 „-” – wynik niezgodny z wartością odniesienia; N – brak wyniku.

CZASOPISMO DLA BIOLOGÓW W TERENIE I LABORATORIUM

Łowimy perły w morzu informacji

Zamów bezpłatny egzemplarz czasopisma BIOSKOP przez internet

Wydawnictwo MALAMUT
 al. Wilanowska 41/5
 02-765 Warszawa
 tel. (0 22) 842 65 72
 tel./ fax (0 22) 642 08 40
 e-mail: bioskop@malamut.pl
www.malamut.pl