KONSORCJUM „MODAS”

POLSKI CERTYFIKOWANY MATERIAŁ ODNIESIENIA (CRM)

DLA ANALIZY NIEKTÓRYCH ANALITÓW Z GRUPY PCB I WWA

Gleba: MODAS–1A Soil (M–1A Soil)

INFORMACJE OGÓLNE

PRZEZNACZENIE:	KONTROLA JAKOŚCI PRACY LABORATORIÓW SPECJALIZUJĄCYCH SIĘ W ORGANICZNEJ ANALIZIE ŚLADOWEJ. WALIDACJA METOD ANALITYCZNYCH. KALIBRACJA APARATURY.
ANALITY Z CERTYFIKOWANYMI WARTOŚCIAMI STĘŻEŃ:	PCB-52, PCB-101, PCB-138, PCB-153, PCB-180, Piren, Benzo(a)piren, Benzo(b)fluoranten, Ben-zo(k)fluoranten), Benzo(a)antracen, Indeno (1,2,3-cd)piren
ANALITY Z INFORMACYJNYMI WARTOŚCIAMI STĘŻEŃ:	PCB-28 i PCB-118

Certyfikowany w ramach Konsorcjum „MODAS” przez Katedrę Chemii Analitycznej Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej, przez zespół pod kierownictwem prof. dr hab. inż. Piotra Konieczki

POCHODZENIE, PRZYGOTOWANIE I BADANIE MATERIAŁU

Materiał stanowiła wierzchnia warstwa gleby (ok. 10-15 cm) zebranej w ilości około 120 kg z terenu ogródka działkowego położonego w niedalekim sąsiedztwie Zakładów Chemicznych „Rokita” w Brzegu Dolnym. Wierzchnia warstwa gleby zebrana została z powierzchni około 10 m^2 (pas 5 m × 2 m) i zapakowana w parciane worki po 20 kg każdy. Surowiec następnie został wysypany na specjalnie przygotowaną w tym celu plandekę o powierzchni 30 m^2 w suchym i ciepłym pomieszczeniu i pozostawiony na okres 1 miesiąca w celu wysuszenia. W następnym etapie materiał został przesiany przez sito 1 mm na przesiewaczu wibracyjnym AS 200 „Control” firmy Retsh.

W związku z niskim poziomem naturalnie występujących analitów z grupy PCB w pobranej glebie – kandydat na CRM – postanowiono do części materiału dodać te anality.

Materiał został przygotowany przez zespół z Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej.

Po przesłaniu do IChTJ materiał został poddany ujednorodnieniu przez wymieszanie w homogenizatorze. Po wymieszaniu, z homogenizatora pobrano losowo z kilku miejsc próbki do analizy składu. Analizę przeprowadzono metodą XRF. Analiza statystyczna wyników pozwoliła stwierdzić, że materiał jest homogeniczny.

Materiał, po jego sterylizacji za pomocą napromieniania wiązką elektronów w akceleratorze liniowym dawką 28 kGy, rozdozowano do słoików ze szkła bursztynowego, szczelnie zamknięto, opatrzono etykietami i zabezpieczono przed przypadkowym otwarciem za pomocą folii termokurczliwej. Przygotowano próbki kandydata na CRM o masie 50 g (przyszły CRM) (po 1000 szt.) i próbki po 10 g do przeprowadzenia badań trwałości i międzylaboratoryjnych badań certyfikacyjnych (po 100 szt). Próbki zostały zapakowane w pojemniki szklane ze szkła bursztynowego, szczelnie zamknięte. Tak przygotowany materiał: gleba wzbogacona w anality z grupy I PCB kandydat na CRM został poddany badaniom homogeniczności metodą XRF. Przeprowadzone badania potwierdziły, że materiał jest homogeniczny dla składników mineralnych.

Materiał po sterylizacji i rozdozowaniu do pojemników został przesłany na Politechnikę Gdańską. Został zmagazynowany, a część opakowań została umieszczona w zamrażarce – przygotowanie do badań trwałości.

Badanie jednorodności materiału wykonano stosując zarówno techniki absorpcyjnej spektrometrii atomowej (oznaczane pierwiastki: Hg, Zn, Fe, Mg) oraz technikę chromatografii gazowej sprzężonej z detektorem ECD (oznaczanie zawartości analitów z grupy PCB). Statystyczna obróbka uzyskanych wyników oznaczeń z zastosowaniem analizy wariancji (ANOVA), wykazała homogeniczność materiału dla próbek o masie nie mniejszej niż 500 mg. Oszacowano także standardową niepewność wynikającą z niehomogeniczności.

Długookresową trwałość M–1A Soil zbadano porównując wyniki analiz uzyskane po 0, 3, 10 i 15 miesiącach przechowywania w kontrolowanych warunkach, w klimatyzowanym pomieszczeniu (temp. 20 °C). Z losowo wybranego z pojemnika w powyższych odstępach czasu, pobierano ok. 200 mg próbki materiału, które następnie analizowano z wykorzystaniem techniki GC-ECD (oznaczanie zawartości analitów z grupy PCB). Statystyczna obróbka wyników oznaczeń z wykorzystaniem techniki regresji liniowej wykazała brak jakichkolwiek tendencji wskazujących na niestabilność materiału w czasie. Wyznaczona została również standardowa niepewność związana z długookresową trwałością materiału. Monitorowanie trwałości będzie kontynuowane podczas dalszego przechowywania MODAS–1A Soil. Badano także trwałość materiału w warunkach transportu (trwałość krótkookresowa) i wyznaczona została standardowa niepewność związana z krótkookresową trwałością materiału. Wykazano, iż niepewność związana z krótkookresową trwałością materiału nie ma istotnego znaczenia i może być pominięta.

Oznaczanie zawartości wilgoci

Wyniki oznaczenia zawartości analitów z grupy PCB i WWA podawane są w przeliczeniu na stałą masę (suchą masę). W celu wyznaczenia suchej masy należy odrębne odważki materiału (inne niż te wykorzystywane do oznaczania) poddać analizie na zawartość wody z wykorzystaniem metody Karla-Fischera.

CERTYFIKACJA

Wyznaczenie certyfikowanych (atestowanych) wartości stężeń pierwiastków w materiale MODAS–1A Soil zostało osiągnięte na drodze porównania międzylaboratoryjnego, w którym uczestniczyło 11 laboratoriów – w przypadku oznaczania analitów z grupy WWA i 7 laboratoriów – w przypadku oznaczania analitów z grupy PCB. Organizatorzy wyrażają wdzięczność wszystkim uczestnikom za udział w badaniach. Z otrzymanych wyników została utworzona baza danych, którą poddano następnie obróbce statystycznej stosując metodę opublikowaną wcześniej [1, 2]. W celu odrzucenia wyników odbiegających zastosowano test Hampela [3]. Z populacji pozostałej po odrzuceniu wyników odbiegających dla danego związku obliczano wartość średnią i odchylenie standardowe. Średnia może uzyskać status wartości certyfikowanej wyłącznie po spełnieniu następujących kryteriów:

1. średnia musi być wyznaczona z populacji co najmniej 5 średnich laboratoryjnych pozostałych po odrzuceniu wyników odbiegających,
2. wartość współczynnika zmienności nie powinna przewyższać wartości obliczonej z równania Horwitza dla danego poziomu zawartości.

Wartości certyfikowane zachowują spójność pomiarową z układem SI. Spójność tę uzyskano analizując równolegle z próbkami M–1A Soil także inny certyfikowany materiał odniesienia (CRM) o możliwie jak najbardziej zbliżonej matrycy.

Zgodnie z obecnie obowiązującymi zaleceniami dla producentów certyfikowanych materiałów odniesienia, oprócz niepewności analitycznej należy brać pod uwagę także niepewność związaną z niehomogenicznością, krótko- i długoterminową trwałością oraz oznaczaniem zawartości wody. W związku z tym, ponieważ niepewności standardowe wynikające z krótkookresowej trwałości są do zaniedbania, złożona niepewność standardowa wartości certyfikowanej u_c posiada trzy składowe:

$$u_c = \sqrt{u_{interlab}^2 + u_{lstab}^2 + u_{inhom}^2}$$

gdzie ($u_{interlab}$) jest standardową niepewnością średniej generalnej uzyskaną w procesie statystycznej obróbki danych z porównania międzylaboratoryjnego, (u_{lstab}) standardową niepewnością związaną z długoterminową trwałością, (u_{inhom}) standardową niepewnością związaną z niehomogenicznością. Niepewność rozszerzona (U), odpowiadająca poziomowi ufności 95 %, jest wynikiem mnożenia u_c przez współczynnik rozszerzenia k = 2.

WARTOŚCI CERTYFIKOWANE DLA M–1A Soil

Analit	Wartość certyfikowana (± U(k=2))	jednostka	n
Piren	4,78 ± 0,54	mg/kg	9
Benzo(a)antracen	0,601 ± 0,083	mg/kg	10
Benzo(b)fluoranten	0,717 ± 0,088	mg/kg	10
Benzo(k)fluoranten	0,395 ± 0,047	mg/kg	8
Benzo(a)piren	0,59 ± 0,11	mg/kg	11
Indeno(1,2,3,-cd)piren	0,58 ± 0,13	mg/kg	8
PCB-52	49 ± 18	µg/kg	6
PCB-101	$(4,2 \pm 1,4)\times10^2$	µg/kg	6
PCB-138	1,01 ± 0,34	mg/kg	6
PCB-153	0,76 ± 0,30	mg/kg	6
PCB-180	0,95 ± 0,36	mg/kg	6

WARTOŚCI INFORMACYJNE DLA M–1A Soil

Analit	Wartość informacyjna (Zakres)	jednostka	n
PCB-28	9,8 (2,3-27)	µg/kg	5
PCB-118	110 (54-140)	µg/kg	5

Warunki przechowywania i trwałość

Materiał MODAS M–1A Soil należy przechowywać w temperaturze pokojowej bez dostępu światła w szczelnie zamkniętym pojemniku. W takich warunkach zachowuje on trwałość, co najmniej do 31-12-2025 r.
Uwaga: gwarancja trwałości materiału dotyczy przechowywania go w odpowiednich warunkach w opakowaniu zamkniętym przez wytwórcę.

Gdańsk, 31 maja 2015 r

LITERATURA

1. P. Konieczka, T. P. J. Linsinger, B. Zygmunt, J. Namieśnik, Accred. Qual. Assur., 10 (2005) 241-251.
2. P. Konieczka, T. P. J. Linsinger, J. Namieśnik, Accred. Qual. Assur., 11 (2006) 584-589.
3. P. L. Davies, Fres. Z. Anal. Chem., 331 (1988) 513–519.

LISTA UCZESTNIKÓW PORÓWNANIA MIĘDZYLABORATORYJNEGO M–M–1A Soil

(w porządku alfabetycznym)

mgr Paulina Chaber, CentLab Instytutu Ochrony Środowiska – Państwowego Instytutu Badawczego, Warszawa
mgr Beata Coghen, mgr Joanna Sokołowska, Labotest Toruń, Toruń
mgr L. Czerwińska, mgr G. Grablewska, WIOŚ Olsztyn, Pracownia w Giżycku, Giżycko
dr hab. Renata Gadzała-Kopciuch, mgr Anna Kiełbasa, mgr Iwona Krzemień-Konieczka, UMK Toruń
dr inż. Katarzyna Galer-Tatarowicz, Zakład Ochrony Środowiska Instytutu Morskiego w Gdańsku
dr hab. inż. Adam Grochowalski, Laboratorium Analiz Śladowych Politechniki Krakowskiej, Kraków
mgr Jadwiga Krzywicka, WIOŚ Białystok, Pracownia w Suwałkach, Suwałki
dr Alina Marcinkowska, mgr Anna Konstanciuk, J. S. Hamilton S.A., Gdynia
dr José Paulo Da Silva, Elena Lorenzo, FCT – University of Algarve – EMQAL project, Faro, Portugalia
mgr inż. Magdalena Wróbel, Przedsiębiorstwo Badań i Ekspertyz Środowiska „SEPO" Sp. z o. o., Knurów
dr hab. inż. Bożena Zabiegała, dr inż. Marta Słomińska, dr inż. Mariusz Marć, Katedra Chemii Analitycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, Gdańsk

Narodowe Centrum Badań i Rozwoju

Realizacja projektu dofinansowana przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju.
Nr umowy: INNOTECH-K1/IN1/43/158947/NCBR/12