

Meritve v delovnem okolju: IZBIRA ANALIZNE METODE

Da bi dobili zanesljive rezultate pri merjenju kemijskih spojin, za katere obstajajo mejne vrednosti (MV) za poklicno izpostavljenost, moramo uporabiti metode, ki imajo ustrezne lastnosti in jih izvesti v skladu z navodili in priporočili, pri čemer so pomembne vse faze izvajanja metode.

Analizne metode – pregled:

Določitve organskih substanc temeljijo na kromatografskih, (GC, HPLC, IC) in spektrofotometričnih (UV-VIS) metodah.

Določevanje anorganskih spojin (kovine) temelji na spektroskopskih metodah (AAS) in potenciometriji (kisline, soli).

Minimalne zahteve pri izbiri analiznih metod

- Evropski standardi določajo minimalne zahteve za lastnosti merilnih metod in potrjujejo njihovo primernost za kvantitativno določanje kemijskih spojin v zraku na delovnem mestu
- V skladu z EN 482:1994, so meritve, ki jih lahko uporabimo za primerjavo z mejnimi vrednostmi izpostavljenosti tiste, ki *»lahko zagotovijo pravilne in zanesljive informacije, ali omogočajo napovedovanje časovno uteženega povprečja koncentracij za specifične kemijske spojine v zraku, ki ga vdihavamo«*.
- Zato mora biti v skladu z omenjenim standardom celotna merilna negotovost meritev $\pm 30\%$ v koncentracijskem območju od 0,5 do 2 MV in $\pm 50\%$ v območju od 0,1 do 0,5 MV.
- Merilne metode morajo izpolnjevati te zahteve v času vzorčenja, za katerega je določena mejna vrednost v okoljskih razmerah na delovnih mestih. Poleg tega morajo biti merilni postopki in oprema v skladu s standardi, ki izhajajo iz EN 482:1994

Faze analiznega postopka

Ločimo tri faze:

- Jemanje vzorcev - vzorčenje, pri katerem uporabimo postopek za pridobitev ustreznega vzorca,
- Transport in shranjevanje, pri katerem upoštevamo ukrepe in priporočila za preprečevanje sprememb v vzorcih in
- Analizo, ki definira postopke, ki jih izvajamo v laboratoriju.

Oprelitev analiznih metod:

Metode so lahko opredeljene glede na:

- specifičnost določane (določanih) snovi,
- Način jemanja vzorcev (aktivno/pasivno, medij zbiranja vzorca itd.),
- uporabljene analize tehnike.

ZAHTEVE ZA MERILNE METODE

SPLOŠNE ZAHTEVE : Splošne zahteve za meritve kemijskih snovi na delovnem mestu so naslednje:

merilno območje: Merilni razpon merilnega postopka mora upoštevati mejne vrednosti, in naj bi bil med 0,1 in 2 MV . To pomeni, da mora biti v tem območju, celotna merilna negotovost v predpisanih mejah (glej definicijo celotne merilne negotovosti!).

Čas povprečenja:

To je čas, v katerem daje merilni postopek posamezni rezultat. Za metodo z ločenim vzorčenjem in analiznim postopkom je čas povprečenja je enak času vzorčenja. Za merilne metode namenjene za primerjavo z mejnimi vrednostmi mora biti čas vzorčenja enak ali manjši času referenčnega obdobja, v katerem je določena mejna vrednost.

Skupna merilna negotovost:

Merilna negotovost je opredeljena kot ocena območja vrednosti, v katerem leži z določeno gotovostjo izmerjena vrednost glede na dejansko (sprejeto) vrednost.

Na področju kemijskih meritev se izraz *skupne negotovosti* uporablja za določitev negotovosti rezultata, ki ga daje merilni postopek ali sama meritev. Izražamo ga kot odstotek s kombinacijo napake (bias) in natančnosti.

Fizikalna in kemijska značilnost vzorca:

Shranjevanje in transport vzorcev mora potekati tako, da so fizikalne in kemijske značilnosti vzorca ohranjene.

Opis metode mora zato vključevati pogoje za prevoz in hranjenje (temperatura, zaščita pred svetlobo, najdaljši možni čas shranjevanja, itd.).

Okoljski pogoji:

Zahteve shranjevanja in transporta morajo biti izpolnjene v skladu z okoljskimi pogoji na delovnem mestu in uporabljenim postopkom vzorčenja.

Običajno se upoštevajo informacije o vplivu temperature v območju 5 - 40° C, relativne vlažnosti 20-80 %, tlaka in drugih parametrov.

Selektivnost:

Selektivnost je opredeljena kot stopnja neodvisnosti metode glede na moteče komponente. Prav tako je opredeljena kot stopnja, s katero lahko z izbrano metodo določimo analit v kompleksni zmesi brez vplivov drugih komponent v mešanici. Merilni postopek mora upoštevati možne moteče komponente in podati informacije za zmanjšanje njihovih učinkov.

Opis metode:

Opis metode mora vsebovati vse podatke potrebne za izvedbo postopka, poleg tega pa dosegljivo merilno negotovost, merilno območje, čas povprečenja, moteče komponente in informacije o okoljskih ali drugih pogojih, ki bi lahko vplivali na rezultat.

Struktura metode v skladu z ISO 78 / 2:1982

- Uvod (neobvezno)
- Predmet in namen uporabe
- Definicije
- Osnove metode
- Reagenti in kemikalije
- Oprema in material
- Vzorčenje
- Analizni postopek
- Izračuni
- Natančnost in pravilnost
- Bibliografija

Izražanje rezultatov

Končni rezultat merilne metode mora biti izražen v enakih enotah, kot je podana mejna vrednost.

Posebne zahteve (posebi predpisi)

- Za vse metode, ki uporabljajo aktivne sisteme vzorčenja, morajo biti osebne črpalke skladne z EN 1232:1997, črpalke za pretoke, ki presegajo 5 l/min pa z EN 12919: 1999.
- Metode za določanje kemijskih snovi v atmosferi kot so plini ali hlapne substance, morajo biti skladne z zahtevami standarda EN 1076:1997 v primeru uporabe absorpcijskih cevk in EN 838:1995 v primeru pasivnih (difuzijskih) vzorčevalnikov.

Posebne zahteve

- Metode za določanje kemijskih snovi v ozračju, ki terjajo ločevanje velikosti (delci), morajo biti v skladu z EN 481:1993 in EN 13205:2001.
- Metode za določanje kovin in metaloidov morajo izpolnjevati zahteve standarda EN 13890:2002 in metode za določanje kemijskih snovi, ki so prisotne kot mešanice delcev in hlapov zahteve ENV 13936:2001.

VALIDACIJA METODE

- Validacija merilnega postopka na osnovi sistematičnih laboratorijskih raziskav potrjuje, da so karakteristike postopka v skladu s specifikacijami namena uporabe analiznih rezultatov.
- Validacijski postopek zagotavlja informacije o funkcionalnih značilnosti metode in zagotavlja visoko stopnjo zaupanja v metodo in dobljene rezultate.
- Uporabljene metode morajo biti validirane in morajo zagotavljati, da so rezultati podani s stopnjo zanesljivosti (merilna negotovost!).

Validacije metode

- Postopek dokazovanja karakteristik zmogljivosti in omejitev metode ter ugotavljanje vplivov, ki lahko spremenijo (do kakšne mere?) te karakteristike.
- Katere analite je možno določati v vzorcih v prisotnosti motečih komponent.
- Kakšno natančnost in pravilnost lahko pri teh pogojih dosežemo?
- Postopek preverjanja, da je metoda primerna za reševanje določenega analiznega problema.

Zlata pravila validacije

- Metodo validiramo v celotnem koncentracijskem območju
- Metodo validiramo v celotnem območju, v katerem so matrične komponente
- Validiramo celotno metodo (če je potrebno tudi jemanje vzorcev, hranjenje itd.)

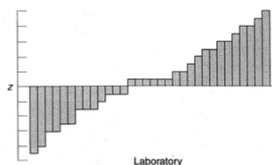
Referenčni materiali in validacija

- **Kaj so referenčni materiali?**
- Ali je analiza referenčnega materiala nujna (potrebna) za preverjanje (validiranje) pravilnosti postopka ? NE
- Ali je analiza referenčnega materiala priporočljiva? DA

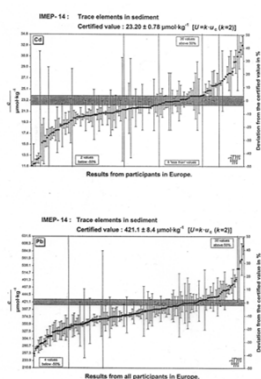
Hierarhija referenčnih sistemov

- CERTIFICIRANI REFERENČNI MATERIAL
- MEDNARODNE MEDLABORATORIJSKE PRIMERJAVE
- PRIMERJAVA S STANDARDNIMI METODAMI
- UPORABA REFERENČNE METODE
- MEDLABORATORIJSKA PRIMERJAVA
- PRIMERJAVA Z NEODVISNO METODO
- PRIMERJAVA RAZLIČNIH ANALITIKOV
- UPORABA RAZLIČNIH INSTRUMENTOV
- UPORABA LABORATORIJSKEGA REFERENČNEGA VZORCA

Medlaboratorijsko preskušanje



Medlaboratorijsko preskušanje



Sledljivost

- **Sledljivost (traceability)** je lastnost rezultata, ki omogoča navezavo na izbrane referenčne vzorce z opredeljeno negotovostjo (nacionalni ali mednarodni standardi) skozi neprekinjeno verigo primerjav).

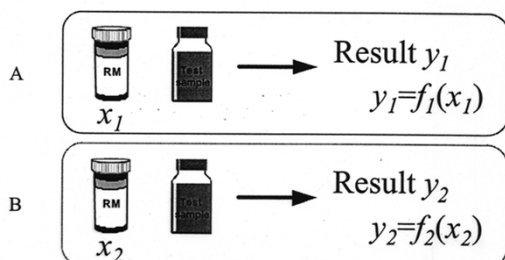
Sledljivost

Sledljivost rezultatov meritev dosežemo z uporabo:

- Čistih snovi za pripravo kalibracijskih krivulj (primarni standardi!).
- Primarnih analiznih metod ali s primerjavo rezultatov z rezultati, dobljenimi s primarnimi metodami.
- Referenčnih materialov (RM – Reference Material).
- Metodo standardnega dodatka.
- Certificiranih referenčnih materialov s primernim matriksom.
- Uveljavljenega, popolnoma definiranega postopka analize.
- Identifikacijo izvorov merilne negotovosti.
- Kvantifikacijo komponent negotovosti.
- Izračunom kombinirane in razširjene negotovosti.

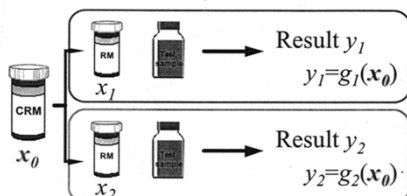
Sledljivost rezultata (I)

Figure 1



Sledljivost rezultata (II)

Figure 2



Merilna negotovost

Merilna negotovost (uncertainty of measurement): parameter, ki je povezan z merilnim rezultatom in označuje raztros vrednosti, ki jih je mogoče upravičeno pripisati merjeni veličini (merjencu).

Merjena veličina - merjenec (measurand) je veličina, ki jo merimo

Izvori merilne negotovosti

Izvori merilne negotovosti so:

- nepopolna definicija problema
- vzorčenje
- vplivi osnove analiznega vzorca (matriksa in interference)
- vplivi okolja
- merjenje mase
- merjenje volumna
- referenčne vrednosti
- približki in predpostavke povezane z metodo in postopkom
- naključne spremenljivke

Komponente merilne negotovosti

- **Standardna negotovost** (standard uncertainty, u) je negotovost rezultata meritve, izražena kot standardni odmik.
- **Kombinirana standardna negotovost** (combined standard uncertainty, u_c) rezultata je standardni odmik, enak kvadratnemu korenu celotne variance, ki ga dobimo s kombinacijo vseh komponent negotovosti, ovrednotenih z upoštevanjem zakona o širjenju negotovosti.
- **Razširjena negotovost** (expanded uncertainty, U) je interval, v katerem se nahaja rezultat z določeno stopnjo zaupanja. U dobimo z množenjem kombinirane standardne negotovosti s faktorjem pokritja k . Izbira faktorja k je odvisna od stopnje zaupanja (za stopnjo zaupanja 95% je v primeru normalne porazdelitvene funkcije $k=2$).

Negotovost in napaka

Razlikovati moramo med negotovostjo in napako.

- **Napaka** (meritve) je razlika med rezultatom meritve in pravo vrednostjo merjenca.

Naključna napaka (random error) je razlika med rezultatom meritve in srednjo vrednostjo, ki bi jo dobili iz neskončnega števila meritev istega merjenca pri pogojih ponovljivosti.

Sistematična napaka (systematic error) je razlika med srednjo vrednostjo neskončnega števila meritev istega merjenca pri pogojih ponovljivosti in pravo vrednostjo merjenca.

KVANTIFIKACIJA KOMPONENT MERILNE NEGOTOVOSTI

- *Uporaba obstoječih podatkov iz predhodnih študij*
- *Ovrednotenje negotovosti s kvantificiranjem posameznih komponent*
- *Uporaba medlaboratorijskih študij ob razvoju objavljene metode*
- *Ovrednotenje negotovosti na podlagi razlik*
- *Referenčne metode*
- *CRM*
- *Uporaba podatkov razvoja in validacije*

IZRAČUN KOMBINIRANE IN RAZŠIRJENE MERILNE NEGOTOVOSTI

Standardna negotovost

Kombinirana standardna negotovost

1. pravilo:

V primeru, da je rezultat vsota ali razlika iste veličine, npr. , je kombinirana standardna negotovost uc podana z izrazom:

$$u_c(y(p, q, \dots)) = \sqrt{u(p)^2 + u(q)^2 + \dots}$$

2. pravilo:

V primeru, da je rezultat produkt ali kvocient, npr. ali , je kombinirana standardna negotovost podana z izrazom:

$$u_c = \sqrt{\left(\frac{u(p)}{p}\right)^2 + \left(\frac{u(q)}{q}\right)^2 + \dots}$$

kjer so negotovosti parametrov, izražene kot relativni standardni odmiki.

Razširjena negotovost

Razširjena negotovost je interval, v katerem se nahajajo vrednosti, ki jih lahko smiselno pripišemo merjencu

Kombinirano standardno negotovost pomnožimo s faktorjem pokritja.. Za raven zaupanja je najpogosteje $k = 2$ (95% zaupanje).

V primeru, da imamo šest ali manj prostostnih stopenj uporabimo namesto k Studentovo porazdelitev (t) pri 95% zaupanju.

PODAJANJE NEGOTOVOSTI

- **Standardna negotovost**

Negotovost izražena kot kombinirana standardna negotovost u_c je priporočena naslednja oblika:

»(rezultat): x (enota) s standardno negotovostjo u_c (enota)«

Primer:

celotni dušik: 32% m/m

standardna negotovost: 0.07% m/m

Standardna negotovost je izražena kot standardni odmik. Ne priporoča se znak \pm .

PODAJANJE NEGOTOVOSTI

- **Razširjena negotovost**

Rezultat x naj bi bil (razen, če je drugačen dogovor) podan s standardno negotovostjo U , pomnoženo s faktorjem pokritja k :

»(rezultat): $(x \pm U)$ (enota)«

Primer:

celotni dušik: (3.52 ± 0.14) %m/m

Razširjena negotovost izračunana s faktorjem $k = 2$ pri 95% zaupanju.

- Validacijski protokol mora omogočiti določitev splošne negotovosti (natančnost in pravilnost) metode in mora temeljiti na meritvah ponovljenimi pod določenimi pogoji.
- Najmanjše število ponovljenih meritev za določeno določitev je šest.
- Relativno celotno negotovost moramo določiti v koncentracijah, ki ustrezajo zgornji in spodnji meji najnižjega merilnega območja (0.1 MV do 2 MV) in najmanj za eno vmesno koncentracijo.

Glede na vrsto uporabljene metode mora validacijski protokol vključevati preskus vplivov okoljskih parametrov in motečih komponent, ki bi lahko vplivali na rezultate meritev. Poleg tega je treba upoštevati, kadar je to potrebno, tudi vplive drugih dejavnikov, kot sta hitrost in smer vetra ali smer vstopne odprtine za zrak pri vzorčevalniku. Če se uporabijo korekcijski faktorji za znana odstopanja, ki jih je mogoče razložiti kot posledica okoljskih vplivov teh dejavnikov, morajo biti le-ti v validacijskem poročilu utemeljeni in zabeleženi.

Zahtevnost analizne metode

- Pri vrednotenju zahtevnosti izbrane metode se upoštevajo naslednji parametri:
- Potrebna oprema in pripomočki, ki so komercialno dostopni
- Način priprave raztopin za umerjanje (npr. z raztapljanjem standarne substance, z razredčevanjem...).
- Omejitve ali težave v zvezi z vzorčenjem (npr. uporaba izpiralk).

- Primeren čas vzorčevanja (npr. ne več kot 4 ure)
- Posebne zahteve pri transportu in shranjevanju vzorcev
- Ni posebnih omejitev ali omejitev pogojev pri uporabi in metode in njenemu namenu.
- Analit je stabilen in merilna negotovost ni odvisna od koncentracije ali drugih pogojev.

Kategorije zahtevnosti

- preprosta
- zahtevna
- zelo zahtevna uporaba.

Preprosta uporaba je, če so zgoraj navedene značilnosti izpolnjene, pri zahtevni in zelo zahtevni uporabi, pa dva ali več od zgornjih pogojev niso izpolnjeni (to bi veljalo za metodo, ki terja za zbiranje vzorca medij, ki ni komercialno dostopen).

SPLOŠNA PRIPOROČILA ZA UPORABO METODE

Merilno metodo sestavljajo tri stopnje (vzorčenje, prevoz in skladiščenjem in instrumentalna meritev), ki jih lahko izvajajo različne osebe, kar pomeni, da mora biti zagotovljen sistem, ki zagotavlja celovitost vzorca in njegove hrambe v celotnem procesu.

ANALIZA

Laboratorij, ki izvaja analize, mora izpolnjevati naslednje zahteve:

- Ima urejen sistem kakovosti.
- Ima načrt za vzdrževanje in umerjanje opreme.
- Pri delu uporablja standardne operativne postopke (SOP).
- Uporablja validirane metode merjenja.
- Ima usposobljeno osebje s potrebnimi izkušnjami.
- Sodeluje v zunanjih evalvacijah kakovosti ali medlaboratorijskem preskušanju
