

ПЕТА НАЦИОНАЛНА КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ХИМИЯ ДИСКУСИЯ „МЕТРОЛОГИЯ В ХИМИЯТА“

На 1 октомври 2004 г. в рамките на Петата национална конференция по химия се състоя дискусия „Метрология в химията“. Дискусията беше ръководена от проф. дн Л. Петров. В началото на дискусията ст.н.с. д-р И. Хавезов и чл.-кор. проф. дн Д. Цалев изнесоха два въвеждащи доклада, представени в следващите редове.

В тези доклади се разглеждат основните метрологични проблеми, които стоят пред лабораториите за химически анализи, свързани с въвеждането и прилагането на стандарта ISO/IEC 17025. Въвеждането на този стандарт в нашата страна е важна стъпка при хармонизирането на нашите нормативни документи с тези на ЕС. Освен това прилагането на стандарта ISO/IEC 17025 е важно за взаимното признаване на резултати от химически анализи на наши и чужди лаборатории.

КАЧЕСТВО НА ХИМИЧНИТЕ ИЗМЕРВАНИЯ

Доколко са сигурни резултатите, получени чрез химичен анализ? Това не е тривиален въпрос, той се отнася до ролята на химичния анализ в нашия живот, например за контрол на качеството на храната, която консумираме, на водата, която пием.

Резултатите от химичните измервания са твърде полезни, те ни помагат да определим качествата на стоките, чистотата на химикалите, степента на токсичност на храните, да оценим степента на замърсяването на околната среда.

Нещо повече – химичните измервания стават все по-необходими, тъй като все по-често трябва да се вземат съответни решения – важни решения по отношение на други хора:

– дали съответните съдържания на токсични вещества в храни и напитки (например съдържанието на оловото, кадмия, полихлорирани бифенили) се доближават до съответните предельно допустими концентрации (ПДК)?

– дали правилно са приложени съответните нормативни документи (например за съдържанието на диоксини в отпадни продукти след изгарянето им в инсинератор)?

– взето ли е правилното решение за лечение на пациента – чрез диета или чрез лекарства (при установяване на повишен холестерол в кръвта)?

– дали правилно е оценена стойността на земеделска земя (при установено замърсяване с токсични вещества)?

На практика нашето съществуване все по-често зависи от резултатите, получени чрез химични измервания. Ето защо всеки аналитик трябва да е наясно с отговорността, която поема, като дава съответни резултати за въздействието, което тези матрици ще имат.

Така ние често стигаме до границата между химията и закона. Ние описваме нашето възприятие за реалния свят в един модел (това е, което можем да направим). Измерванията се правят за потвърждение или отричане на този модел. Но всички тези измервания си носят и съответните грешки, наречени „неопределеност“. Ние трябва да интерпретираме получените резултати по отношение на нашия модел – това става благодарение на неопределеността им. Важно е да реализираме нашия модел като отправна точка за оценка на неопределеността и да преценим, дали установените отклонения от модела представляват проблем.

Както химиците, така и юристите работят с модели на реалността. От една страна, юристите трябва да разберат, че резултатите от измерванията са обременени с „неопределеност“, че те не описват точно реалността. Те трябва да се интерпретират. От друга страна, е необходимо химиците да знаят, че в резултат на неопределеността при отразяване на реалността законите също следва да бъдат съответно интерпретирани, защото и те не описват точно реалността.

Ето защо този, който работи в акредитирана лаборатория и се занимава с качеството на химичните измервания, е необходимо да информира потребителите на аналитичната информация, за да може те да вземат правилните решения. Потребителите не трябва да се изненадват от факта, че резултатите от измерванията винаги съдържат и съответна грешка – неопределеност.

ПРОСЛЕДИМОСТ И НЕОПРЕДЕЛЕНОСТ

Всяка стъпка от процеса на химичния анализ, от вземането на пробата до крайното измерване, може да доведе до отклонения от точната стойност, до изменение в условията на измерването. Ето защо е необходимо аналитикът редовно да извършва контрол на целия аналитичен процес с оглед на осигуряване на минимални грешки, които да са незначителни в сравнение с крайния резултат. При това аналитикът трябва да има достатъчно информация за всички етапи на анализа. Често възложителят на анализа извършва пробовземаването и/или пробоподготовката. В този случай той трябва да предостави детайлна информация на аналитика за извършените от него дейности. Практиката на анализа показва, че твърде често в процеса на пробовземаването (особено при използване на нискоквалифициран персонал) се извършват сериозни систематични грешки, които не могат да бъдат компенсирани в последващото измерване.

Точността на резултатите от анализа трябва да съответства на поставената от възложителя цел. Ако точността на резултатите е твърде ниска (т.е. неопределеността е висока), възложителят не може да вземе съответното управленско решение. Изискването за твърде висока точност пък води до неоправдано покачване на стойността на анализа.

Често чрез химични анализи трябва да се докаже, че не са достигнати съответни гранични стойности (в съответни нормативни актове). Липсата на информация за неопределеността на измерването може да доведе до некоректни решения от възложителя на анализа – например да се бракува годен продукт, ако присъдата е за „виновен“ вместо „невиновен“, или да се предпише излишна за пациента (а може би и вредна!) медицинска процедура.

Ето защо неразделна част от резултатите от всяко химично измерване трябва да бъде и оценката на тяхната неопределеност. Следователно в протокола от химичния анализ трябва да се даде както получената средна стойност за съдържанието на съответния компонент, така и нейната неопределеност.

И. Хавезов

*Институт по обща и неорганична химия, БАН
1113 София
Факс: (02) 8705024, ел. поща: havezovi@svr.igic.bas.bg*

Постъпила на 22.11.2004 г.

В условията на глобализация, информационен бум и безпрецедентен исторически, икономически и социален преход през последните десетина години ние – аналитиците, като че ли недооценихме ролята на една друга революция, която пряко засяга и променя нашия аналитичен дом, нашите лаборатории – появата на стандарта ISO/IEC 17025 [1]. Новите, високи изисквания към качеството на акредитираните лаборатории съгласно ISO/IEC 17025 са съпоставени с принципите на добрата лабораторна практика (GLP) [2] в отличната статия на Engelhard и съавт. [3].

Проследимост (traceability) и неопределеност (uncertainty) са две фундаментални и взаимосвързани понятия в съвременната метрология (наука за измерванията). Техните дефиниции са както следва [4].

Проследимост: „Свойство на резултат от измерване или стойност на еталон, които могат да бъдат свързани с установени еталони (обикновено международни или национални), чрез една непрекъсната верига от сравнения, които имат обявени неопределености“. Като по-разширено понятие, проследимостта може да има още един аспект с друг, „организационен“ смисъл: „и способността да се проследи историята, прилагането и локализирането на отделните дейности с помощта на записани идентификации“.

Неопределеност: „Параметър, свързан с резултата от измерване, който характеризира дисперсията на стойностите, които могат да бъдат приписани на измерваната величина“.

Проследимостта към Международната система на единиците за измерване (SI) е необходима, тъй като измерванията, включително химичните измервания, по същество са сравнения – за да бъдат сравними резултатите, получени на различни места, по различно време, с различни методи.

При химичните измервания има някои особености и значителни трудности, напр. в сравнение с механичните, физични измервания:

- Повечето химични анализи се провеждат с относителни и сравнителни методи; малък е броят на абсолютните методи;
- Някои абсолютни методи са недостатъчно чувствителни (титриметрия, гравиметрия), други са много трудоемки и скъпи (маспектрометрия с изотопно разреждане);

- Много от използваните детектори при химични измервания са недостатъчно селективни;
- Химичните анализи са многостепенни и имат дълга верига на проследимост;
- Матричните ефекти са многообразни и трудно се идентифицират;
- Матриците са многобройни и могат да варират по непредсказуем начин.

Например, реалистично е да си представим 10^3 – 10^4 матрици \times 10^3 – 10^6 определяеми компоненти = 10^6 – 10^{10} комбинации, чието количествено описание и предвиждане, както и производството на съответни сертифицирани сравнителни материали („установени еталони“) е затруднено.

Проследимостта се постига чрез използване на комбинация от следните процедури:

- „Проследими“ стандарти за калибриране;
- Използване или сравняване на резултатите с „първичен метод“ (‘primary method’);
- Сравнителни материали (RM) за чисто вещество (проверка на аналитичен добив (spike recovery, R%); метод на стандартната добавка;
- Матрични сертифицирани сравнителни материали (matrix CRM);
- Възприета методика (accepted procedure).

Неопределеността:

- е критерий за оценка качеството на резултата (от анализа, измерването, сертифицираната стойност на сравнителен материал). Тя отразява реалностите: измерванията са несъвършени, аналитикът има известно съмнение (но и увереност) в получения резултат, което представя чрез $\pm U$ (\pm разширената неопределеност);
- характеризира здравината на връзките във веригата на проследимостта (‘traceability chain’) и очакваното съгласие между лабораториите, провеждащи подобни измервания;
- може да бъде оценена количествено (‘quantifying uncertainty’); изразява се с измерими величини (стандартно отклонение, интервали и др.) [5];
- може да включва принос както на случайни, така и на систематични грешки (‘bias’);
- дава възможност за търсене на източници на грешки и оценяване на техния принос в общата (комбинираната) неопределеност (‘uncertainty budget’);
- тя (като оценка) също има своята неопределеност (‘uncertainty about uncertainty’) – при идеална

оценка бихме получили „истинската неопределеност“ (‘true uncertainty’);

- за нейната оценка не е необходимо познаване на истинската стойност;
- тя или част от нея не може да бъде коригирана;
- оценената комбинирана неопределеност се отнася само за обхванатите етапи (напр. често не се оценява приносът на предлабораторните етапи – естествени изменения, хомогенност, стабилност, пробовземане и др.);
- химиците-аналитици и метролозите от др. области (физици, инженери) [6] имат предпочитания съответно към *тип А* или *тип В* оценка на неопределеността;
- някои възможни източници на неопределеност са: пробовземане; консервиране, транспорт, съхраняване на пробите; подготовка на пробите; използването на CRM; калибриране; получаване и измерване на аналитичния сигнал; обработка на данните; представяне и тълкуване на резултатите.

ИЗКАЗВАНИЯ И РЕПЛИКИ ПРИ ДИСКУСИЯТА

- Обсъжданата тема е изключително важна, поради което броят на участниците не би трябвало да ни удовлетворява. В частност, присъства малък процент от аналитиците от многобройните акредитирани лаборатории, които са пряко и ежедневно засегнати от тези проблеми.
- Присъстващите трябва да се въздържат от необосновани и недоказани нападки към институции и организации. Не трябва да допускаме межличностните отношения да пречат на важните и трудни задачи, които предстоят за решаване.
- Голяма е ролята и отговорността на университетите за обучението на висококвалифицирани специалисти за изпитателните лаборатории. През последните три учебни години в Химическия факултет на Софийския университет (<<http://chem.uni-sofia.bg>>) се провежда магистърска програма по „Съвременни спектрални и хроматографски методи за анализ“ (директор: чл.-кор. проф. дн Д. Цалев <tsalev@chem.uni-sofia.bg>); подходящи за по-специализирано обучение са и магистърските програми по „Екохимия“ (директор: проф. дн В. Симеонов <VSimeonov@chem.uni-sofia.bg>) и „Радиохимия и радиоокология“ (директор: проф. дн Р. Джингова <rdjingova@chem.uni-sofia.bg>), като обемът и

качеството на темите „Метрология в химията“, „Хеометрия“ и „Екометрия“ в бакалавърските и магистърските програми съществено се подобряват. Особено важна е ролята на непрекъснатото обучение (следдипломната квалификация, електронното обучение и др.).

- Съществуват няколко трудно преодолими на този етап организационно-финансови проблеми при непрекъснатото обучение, мотивацията и задържането на висококвалифицирани специалисти в лабораториите: текучество, претовареност със срочни рутинни задачи, недостатъчно заплащане; изтичане на подготвените кадри извън страната; недостатъчна фундаментална подготовка, назначаване по извънпрофесионални критерии, недостатъчни знания на английски език и компютърна грамотност. Непрекъснатото обучение (‘continuing education’; ‘long-life education’) няма алтернатива за съвременния аналитик! Лабораторното оборудване често е морално и физически остаряло, което е в дисонанс с все по-сложните аналитични задачи – например определянето на следи в ppm и ppb концентрационния интервал.

- Представянето на неопределеността е не само необходимост и задължение при протоколиране на крайните резултати за клиента и при демонстриране пред акредитиращи и контролиращи органи. Нека да подчертаем, че то е изключително полезно и за *самия аналитик*! Въпреки че оптимизирането на този бюджет е скъпо и трудоемко, еднакво вредни се оказват както излишно раздутата разширена неопределеност, т.е. силно консервативният бюджет, който привидно „защитава“ аналитика при арбитражи и участия в междулабораторни кръгови сравнения и в изпитвания за пригодност, но така също и непълният, недоосмислен, нереалистичен, либерален бюджет, който може да се окаже самозальгване на основата на добра повторимост на резултатите. Един *реалистичен бюджет на неопределеността* дава възможност на аналитика да разбере и контролира по-добре общия, многостадийн и сложен аналитичен процес и да подобрява непрекъснато качеството на своите резултати. Разумните, неформални усилия за намаляване на някои приноси в разширената неопределеност, които лесно се описват (претегляне, разреждане, прецизност, дрейф, калибриране на самото инструментално измерване), както и използването на адекватни и качествени матрични сертифицирани сравнителни материали, позволяват в крайна сметка да се идентифицират скритите и по-трудни за

контрол фактори като влиянието на матричните ефекти и вариабилността на матрицата, неопределеността на корекциите за непълнен добив, нехомогенността и/или нестабилността на пробите, преданалитичните етапи и др.

- Някои от звената, при които най-лесно се нарушава веригата на проследимост, са например: неправилното използване на (сертифицирани) сравнителни материали (CRM с неподходящи матрици и/или съдържание, и/или форма на определяемите компоненти); получаването на безсмислени, непредставителни или опорочени проби (които обаче често са финансово изгодни за лабораториите); екстраполирането на възможностите на методите извън техния обхват на валидиране и верифициране; промените в CRM след отваряне и съхранение (никой не иска да бракува закупените скъпи еталони и реактиви!); получаването за анализ на разтвори на пробите, предварително подготвени извън дадената лаборатория; нерегламентираното използване на подизпълнители; промените в лабораторията след извършването на акредитацията; третирането на (PT) пробите от изпитването за пригодност като нерутинни, „по-специални“ проби и т.н.

- Представени са възможностите на европейските проекти VIRM (Виртуален институт за сравнителни материали (Virtual Institute for Reference Materials, Contract G7RT-CT-2002-05104)) с уеб-страница <<http://www.VIRM.net>> и QUANAS (Тематична мрежа „Подобряване на инфраструктурата на метрологията в химията в новоасоциираните страни“, Contract G7RT-CT-202-05110) с уеб страница <<http://www.univ-pau.fr/quanas>>, където може да се намери полезна информация.

- Предстои провеждането на две изпитвания за пригодност (PT) в рамките на проекта QUANAS: (I) за общо съдържание на тежки метали (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb и Zn) в прах от градски въздух ‘Urban Dust RM’, и (II) за устойчиви хлорсъдържащи съединения (полихлорбифенили PCBs 28, 52, 101, 138, 163, 180, линдан, DDT, DDE и DDD в утайка от отпадъчни води ‘Sewage Sludge RM’. Това са добри, достъпни и безплатни възможности като тест за техническа, методична, метрологична и организационна компетентност, които не бива да се пропускат (сроковете са, както следва: избиране на подходящи участници – максимум 14–15, до декември 2004; получаване на PT пробите през февруари–март 2005, обсъждане на резултатите на техническа конференция през септември 2005) –

за контакти чл.-кор. проф. дн Д. Л. Цалев <tsalev@chem.uni-sofia.bg>, тел. (02) 8161318.

• И не на последно място по значение: терминологията на български език. Някои преводи на английските термини, вече институционализирани чрез БДС, трудно се възприемат от химика-аналитик, напр. *repeatability* – повторяемост, вместо *повторимост*; *trueness* – вярност или истинност, вм. *правилност*; граница на откриваемост, вм. *граница на откриване*. Може би все още не е късно да се направи една широка и задълбочена дискусия и по терминологичните въпроси.

ЛИТЕРАТУРА

1. ISO/IEC 17025 (1999) 'General requirements for competence of testing and calibration laboratories', ISO, Geneva; БДС EN ISO/IEC 17025 (2001).
2. 'OECD Series of principles of good laboratory practice and compliance monitoring', No. 1, OECD (1997).
3. T. Engelhard, E. Feller, Z. Nizri, , 'A comparison of the complementary and different issues in ISO/IEC 17025 and OECD GLP', *Accred. Qual. Assur.*, 8 (2003) 208.
4. International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology, ISO, Geneva 1993; БДС 17397, „Метрология. Речник на основните и общи термини по метрология“, София, 1998.
5. EURACHEM/CITAC Guide 'Quantifying Uncertainty in Analytical Measurements', 2nd edn., 2000; <<http://www.eurachem.bam.de>>.
6. Хр. Радев, В. Богев, „Неопределеност на резултата от измерването“, Софтрейд, София, 2001, 175 с., ISBN 954-9725-54-5.

Д. Л. Цалев

*Катедра „Аналитична химия“, Химически факултет,
Софийски университет „Св. Кл. Охридски“,
бул. „Дж. Баучер“ 1, 1164 София
факс:(02) 9625438
ел. поща: tsalev@chem.uni-sofia.bg*

Постъпила на 4.10.2004 г.