ΕΘΝΙΚΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΧΗΜΙΚΗΣ ΜΕΤΡΟΛΟΓΙΑ ΠΕΔΙΑ ΥΛΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΟΥ MOLE

Δρ. Ευγενία Ν. Λαμπή
Γενικό Χημείο του Κράτους
e-mail: gxk-plastics@ath.forthnet.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται το Εθνικό Εργαστήριο Χημικής Μετρολογίας (ΕΧΗΜ), το οποίο θεμελιώνεται και θα λειτουργεί στο Γενικό Χημείο του Κράτους, σε συνεργασία με το Ελληνικό Ινστιτούτο Μετρολογίας. Ο σχεδιασμός του εργαστηρίου και η επιλογή του εξοπλισμού, βασίσθηκε στην ανάπτυξη όλων των τομέων χημικής ανάλυσης οι οποίοι θα εξασφαλίζουν μεθόδους υψηλής μετρολογικής ποιότητας ώστε να θεμελιωθεί το οικοδόμημα που θα στεγάσει την ιχνηλασιμότητα στη χημική ανάλυση και θα υλοποιηθεί η ιχνηλασιμότητα της μετρούμενης ποσότητας της ουσίας «amount of substance» στο mole.

Ο σχεδιασμός, επιπλέον, συνεκτίμησε παραμέτρους όπως, την πολυπλοκότητα των χημικών αναλύσεων, την απαίτηση για εμπλοκή του πλέον σύγχρονου, υψηλής μετρολογικής ακρίβειας την απαίτηση για ανάπτυξη αναλυτικών διαδικασιών οι οποίες να εξασφαλίζουν την υλοποίηση της ιχνηλασιμότητας στο mole με μικρή αβεβαιότητα και τη δυνατότητα κάλυψης όλων των κατηγοριών χημικών αναλύσεων.

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται τα μοντέλα επίτευξης της ιχνηλασιμότητας στη χημική ανάλυση, σε εθνικό επίπεδο, μέσω της δημιουργίας μιας εθνικής υποδομής με κορυφή της πυραμίδας το Εθνικό Εργαστήριο Χημικής Μετρολογίας, το οποίο θα διασφαλίζει την «εθνική ακρίβεια» στις χημικές μετρήσεις και θα παρέχει τη δυνατότητα σε όλα τα εθνικά εργαστήρια χημικών αναλύσεων να αποδεικνύουν τη συγκρισιμότητα και ιχνηλασιμότητα των παρεχόμενων αποτελεσμάτων, εντός δεδομένης αβεβαιότητας.

Οι τομείς που καλύπτονται αφορούν στην ενόργανη ανάλυση οργανικών ουσιών είτε πτητικών με αέρια χρωματογραφία και ανίχνευση φασματογραφία μάζας είτε μη πτητικών με υγρή χρωματογραφία με ανίχνευση φασματογραφίας μάζας, ιόντων μετάλλων με υψηλής ανάλυσης ατομική φασματοσκοπία πλάσματος και ισοτοπική αραίωση, ηλεκτροχημεία, σταθμικές μετρήσεις υψηλής ακρίβειας και υψηλής ακρίβειας ταυτοποιήσεις ουσιών με φασματοσκοπία υπερύθρου και RAMAN.

Επίσης, δίνονται οι βασικοί άξονες δραστηριοποίησης τους εργαστηρίου, ανάλογα με τις κατηγορίες χημικών αναλύσεων είτε ορθολογικών είτε εμπειρικών.

Λέξεις κλειδιά: Χημική Μετρολογία, Ιχνηλασιμότητα, Αβεβαιότητα, Πρωτεύοντα μίγματα Πρωτεύουσες μέθοδοι

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Για το σχεδιασμό και την ανάπτυξη του εθνικού εργαστηρίου χημικής μετρολογίας πρωτίστως πρέπει να ληφθούν υπόψη οι σκοποί ίδρυσής του. Κύριος άξονας είναι η

οικοδόμηση της αξιοπιστίας και τη συγκρισιμότητας των χημικών μετρήσεων που λαμβάνουν χώρα στην εθνική επικράτεια και της βελτίωσης της ικανότητας μέτρησης των αναλυτικών χημικών εργαστηρίων, μέσω της εξασφάλισης όλων των αναγκαίων εργαλείων για τη διασφάλιση της ποιότητας και της «εθνικής ακρίβειας». Ο στόχος αυτό δεν έχει άλλο δρόμο να ακολουθήσει από την αναζήτηση της ιχνηλασιμότητας στο mole ή σε κοινώς αποδεκτή διαδικασία ή υλικό αναφοράς [1,2,3,4,5].

Εργαλεία για την οικοδόμηση αυτή, στο χώρο των χημικών αναλύσεων, είναι οι μετρήσεις αναφοράς, οι διεργαστηριακές συγκρίσεις, τα υλικά αναφοράς και οι επικυρωμένες μέθοδοι.

Η εξασφάλιση της ιχνηλασιμότητας του ίδιου του εργαστηρίου χημικής μετρολογίας καθώς και η μετρητική του ικανότητα θα διασφαλίζεται μέσω της συμμετοχής σε αλληλοσυγκρίσεις που διοργανώνονται από την Ευρωπαϊκή Ένωση για τη μερολογία (EUROMET) και τη διεθνή επιτροπή μέτρων και σταθμών (CIPM)

2. ΙΧΝΗΛΑΣΙΜΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΣΥΓΚΡΙΣΙΜΟΤΗΤΑ ΣΤΙΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ

Οποιαδήποτε προσέγγιση για την οικοδόμηση ενός μοντέλου ιχνηλασιμότητας στις χημικές αναλύσεις θα πρέπει να λάβει υπόψη παραμέτρους, όπως:
- Σε πολλές χημικές αναλύσεις, από ένα υπόστρωμα που αναλύεται, μόνο κάποιο συστατικό προσδιορίζεται με βάσει τη φυσικοχημική συμπεριφορά του.
- Τα περισσότερα υποστρώματα των χημικών αναλύσεων είναι τόσο πολύπλοκα που καθίσταται αδύνατο να ορισθεί το μετρούμενο μέγεθος.
- Εμπλέκεται πολύπλοκος εξοπλισμός και για την εξαγωγή των αποτελεσμάτων ακολουθούνται επαγωγικές προσεγγίσεις για το μετρούμενο, σε σχέση με τις άλλες μετρήσεις [2].

Εν γένει, η αναλυτική χημεία, παρά το γεγονός ότι στόχο έχει μια μέτρηση, λειτουργεί μέσα από ένα πολύπλοκο σχεδιασμό, κατά τον οποίο η μέτρηση αυτή καθ' εαυτή είναι ένα, και συχνά ελάχιστης σημασίας, συστατικό της όλης αναλυτικής διαδικασίας. Στην πράξη, πολλές φορές, τα αποτελέσματα μιας χημικής ανάλυσης απέχουν πολύ από το να είναι «ακριβή» και αυτό μπορεί να συμβεί και σε πολύ καλά αναπτυγμένες και επικυρωμένες τεχνικές.

Ο σχεδιασμός της πυραμίδας μέχρι το Mole ή μέχρι ενδιάμεσους σταθμούς υλικών αναφοράς ή διεργαστηριακών σχημάτων ή προτύπων μεθόδων, περνάει μέσα από ανάλυση των δεδομένων ανά κατηγορία μεθόδων και την εκμετάλλευση αναλυτικού εξοπλισμού ώστε να εξασφαλίζεται η καλύτερη μετρητική ικανότητα και η μικρότερη αβεβαιότητα στο υψηλότερο εφικτό επίπεδο.

Τα υλικά αναφοράς αποτελούν τελικό σταθμό ή ενδιάμεση γέφυρα για τη μετάβαση σε επίπεδο υψηλότερης μετρολογικής ποιότητας στο οποίο βρίσκονται «πρωτεύουσες μέθοδοι αναφοράς» (primary reference methods) και οι οποίες οδηγούν στο ανώτατο μετρολογικό επίπεδο δηλαδή το mole. Ως πρωτεύουσες μέθοδοι αναφοράς κατά το CIPM (1995) θεωρούνται : «Οι μέθοδοι με τις ύψιστες μετρολογικές ποιότητες , των οποίων οι διαδικασίες μπορούν να περιγραφούν και να κατανοηθούν πλήρως και για τις οποίες μπορεί να καταγραφεί μία πλήρης δήλωση για την αβεβαιότητα σε μονάδες S.I., και των οποίων τα αποτελέσματα είναι αποδεκτά χωρίς αναφορά σε άλλο πρότυπο της υπό

μέτρηση ποσότητας της ουσίας». Οι μετρήσεις της ποσότητας της ουσίας, επομένως, δεν απαιτούν απευθείας αναφορά στο mole, έτσι όπως αυτό ορίζεται αλλά μέσω των πρωτευουσών μεθόδων αναφοράς η έκφραση στο mole επιτυγχάνεται με το συνδυασμό μετρήσεων σε άλλες μονάδες SI.

Εξάλλου, ο συσχετισμός μεταξύ μονάδων του SI και ειδικότερα του mole με το Kg αποτελούν ένα τομέα έρευνας στη μετρολογία. Το Kg είναι η μοναδική μονάδα του SI η οποία εξακολουθεί να ορίζεται σε όρους αντικειμένου (artefact). Ένας νέος ορισμός του Kg μέσω της μάζας ορισμένου αριθμού σωματιδίων οδηγεί στη σταθερά του Avogadro δεδομένου ότι δύναται να επιτευχθεί μια αβεβαιότητα του N_A ίση με $2 \cdot 10^{-8}$ ή καλύτερη. Η έρευνα έχει καταλήξει σε έναν κρύσταλλο καθαρού πυριτίου, του οποίου μετρώνται οι διαστάσεις και υπολογίζεται ο όγκος ο οποίος στη συνέχεια διαιρείται με τον όγκο ενός ατόμου στην ατομική κυψελίδα, όπως μετριέται με κρυσταλλογραφία ακτίνων X. Ο υπολογισμός του N_A επιτυγχάνεται υπολογίζοντας τη μάζα του κρυστάλλου τον αριθμό των ατόμων που αυτός περιέχει και τη μάζα ενός mole πυριτίου [8].

Η απαίτηση ότι το αποτέλεσμα της πρωτεύουσας μεθόδου αναφοράς είναι αποδεκτό χωρίς αναφορά σε άλλο πρότυπο της υπό μέτρηση ποσότητας της ουσίας μεταφράζεται στο ότι για δοθείσα ποσότητα, X, η εξίσωση που περιγράφει τη μέθοδο μέτρησης δεν πρέπει να περιλαμβάνει άγνωστες συναρτήσεις της X με σημαντική επίπτωση και σε κάθε περίπτωση ο προσδιορισμός υπό τον όρο χρήσης τιμής αναφοράς X_{ref} δεν πρέπει να ακυρώνει ην ανεξαρτησία της πρωτεύουσας μεθόδου αναφοράς.

Ένα παράδειγμα μεθόδου που δεν ακυρώνεται ως πρωτεύουσα μέθοδος αναφοράς, με χρήση τιμής αναφοράς της ίδιας ποσότητας είναι η μέτρηση της θερμοκρασίας με θερμόμετρο φασματικής ακτινοβολίας στο οποίο γίνεται χρήση μιας τιμής αναφοράς, προσδιοριζόμενης με αέρια θερμομετρία. Η προς μέτρηση τιμή συνδέεται με την τιμή αναφοράς (η οποία μετριέται με μια πρωτεύουσα μέθοδο) μέσω της εξίσωσης του Plank, η οποία περιγράφει πλήρως τη λειτουργία του θερμομέτρου ακτινοβολίας. Είναι προφανές ότι τέτοιες περιπτώσεις πλήρους «υπολογισιμότητας» είναι σπάνιες στη χημική ανάλυση. Αντίθετα, η συνήθης διαδικασία αφορά σε εμπειρικό προσδιορισμό της συνάρτησης της μέτρησης μέσω βαθμονόμησης. Οι πρωτεύουσες μέθοδοι αποτελούν την εξαίρεση και μπορούν να περιγραφούν με μια ορισμένη, «απόλυτη» συνάρτηση σύμφωνα με τις απαιτήσεις του CIPM.

Ως πρωτεύουσες μέθοδοι αναφοράς έχουν γίνει αποδεκτές η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης, η φασματοσκοπία μάζας ισοτοπικής αραίωσης – Isotopic Dilution Mass Spectroscopy (IDMS), η κουλομετρία, η ογκομετρία, σταθμικές μέθοδοι, η φασματοσκοπία μάζας υψηλής ακρίβειας – High Accuracy Mass Spectroscopy (HAMAS) και η θερμιδομετρία (DSC).

Χρησιμοποιώντας τις πρωτεύουσες μεθόδους παρασκευάζονται πρωτεύοντα χημικά μίγματα με γνωστή «αληθή τιμή» του αναλύτη και αβεβαιότητα σε μονάδες mole, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρότυπα «διακριβωτές» για τη διακρίβωση αναλυτικών διαδικασιών που βασίζονται σε αναλυτικές μεθόδους χαμηλότερης μετρολογικής ποιότητας και υψηλότερης αβεβαιότητας. Παραδείγματα τέτοιων πρωτευόντων μιγμάτων αποτελούν τα πρωτεύοντα ισοτοπικά μίγματα αερίων, ισοτοπικά υλικά αναφοράς, εμβολιασμένα ισοτοπικά υλικά αναφοράς, των οποίων οι τιμές και αβεβαιότητες εκτιμώνται με φασματοσκοπία ισοτοπικής αραίωσης και έχουν ιχνηλασιμότητα απευθείας στο mole[11].

3. ΑΡΧΕΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΤΟΥ ΕΘΝΙΚΟΥ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ ΧΗΜΙΚΗΣ ΜΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ

Δεδομένου ότι ένα μόνο μέρος των πεδίων της αναλυτικής χημείας μπορεί να καλυφθεί από ένα απλό σύστημα αλυσίδας συγκρίσεων με καθορισμένους κανόνες απαιτείται μια ευρύτερη προσέγγιση της ιδέας της ιχνηλασιμότητας στη χημική μετρολογία πέρα από τον «ορθόδοξο» τρόπο που αναπτύσσεται κάτω από την ομπρέλα του τελευταίου ορισμού για την ιχνηλασιμότητα ως «την ιδιότητα ενός αποτελέσματος μιας μέτρησης ή της τιμής ενός προτύπου να συσχετισθεί με καθορισμένες αναφορές, συνήθως εθνικά ή διεθνή πρότυπα, μέσω μιας αδιάσπαστης αλυσίδας συγκρίσεων, όλων συνοδευόμενων από μια δήλωση για την αβεβαιότητα» [2, 12]. Η εισαγωγή του όρου «αναφορά» [10] δίνει μια ευρύτερη έννοια από αυτή του προτύπου. Με βάση αυτό τον ορισμό τα σημεία που πρέπει να ικανοποιούνται σε ένα σχετικό μοντέλο στη χημική μετρολογία, είναι :

1. Αδιάσπαστη αλυσίδα συγκρίσεων συνοδευόμενη από εκτίμηση της βεβαιότητας. Μικρότερη αλυσίδα σημαίνει μικρότερη αβεβαιότητα του τελικού αποτελέσματος. Η ισχύς μια τέτοιας αλυσίδας ενδυναμώνει με την μετρολογική ποιότητα των προτύπων ή αναφορών που καταλήγει αλλά και το σύστημα εσωτερικού και εξωτερικού ελέγχου ποιότητας .
2. Τεκμηριωμένη πληροφορία για το ιστορικό της παραγωγής της μέτρησης, το οποίο σημαίνει, καθορισμό με σαφή τρόπο των αναλυτών, των υλικών, του εξοπλισμού, της μεθοδολογίας, των περιβαλλοντικών συνθηκών, των τυχαίων επιδράσεων που συνεισφέρουν στη γέννηση του αποτελέσματος.
3. Συγκρισιμότητα και εναρμόνιση των αποτελεσμάτων που λαμβάνονται από διαφορετικά εργαστήρια.
4. Ιχνηλασιμότητα των προτύπων και των υλικών αναφοράς μεταξύ τους. Πρέπει να είναι σαφώς καθορισμένη η ιχνηλασιμότητα μεταξύ των χημικών προτύπων, στο διεθνές πρότυπο των υλικών εργασίας προς τα υλικά αναφοράς κ.λ.π. Επίσης η διαφορά στη μετρολογική ποιότητα μεταξύ υλικών αναφοράς και πιστοποιημένων υλικών αναφοράς πρέπει να ιεραρχηθεί.
5. Ιχνηλασιμότητα του εξοπλισμού που παράγει πληροφορία σχετική με τη μέτρηση. Αυτή η ιχνηλασιμότητα υλοποιείται μέσω της διακρίβωσης και της βαθμονόμησης. Η κατάσταση στη χημική μετρολογία διαφέρει σημαντικά από αυτή στις φυσικές μετρήσεις.
6. Ιχνηλασιμότητα των δειγμάτων από τα οποία παράγεται το αποτέλεσμα της μέτρησης το οποίο πρέπει σαφώς να συσχετίζεται με το χρησιμοποιηθέν δείγμα, μέσω μιας αλυσίδας διαχείρισης του δείγματος της περιγραφόμενης από τους Fleming et al. ως «Trackability» έναν όρο που στα ελληνικά μπορεί να αποδοθεί ως «διαβιβασιμότητα». Όλη αυτή η διαδικασία σχετίζεται με μια σημαντική παράμετρο που παρουσιάζεται στη χημική μετρολογία, την αντιπροσωπευτικότητα.
7. Ιχνηλασιμότητα των μεθόδων ανάλυσης η οποία αποτελεί ένα νεωτερικό όρο σε σχέση με τις φυσικές μετρήσεις. Επί της ουσίας, την ποιότητα και συγκρισιμότητα των αποτελεσμάτων των χημικών αναλύσεων δεν την εγγυώνται τα «πρότυπα» αλλά η μετρολογική ποιότητα της αναλυτικής μεθοδολογίας, η οποία ελέγχεται μέσω της επικύρωσης της μεθόδου.

Το ζητούμενο είναι για όλες τις παραπάνω περιπτώσεις η ιχνηλασιμότητα οδηγεί πού? [13, 14, 15] Έτσι, ο ορισμός της ιχνηλασιμότητας ως μιας αλυσίδας συγκρίσεων που οδηγεί σε ένα αποδεκτό «πρότυπο» με ταυτόχρονη εκτίμηση της αβεβαιότητας, μπορεί να

αποτελέσει γνώμονα ώστε να σχεδιασθούν ποικίλα μοντέλα ιχνηλασιμότητας ανά περίπτωση χημικής ανάλυσης, αρκεί να έχει συμφωνηθεί το κατάλληλο «πρότυπο».

Στα πλαίσια αυτά ο βασικός σκοπός του Εθνικού Εργαστηρίου Χημικής Μετρολογίας είναι να οικοδομήσει την αξιοπιστία και συγκρισιμότητα των χημικών μετρήσεων σε εθνικό επίπεδο, μέσω της παραγωγής και διανομής διεθνώς αποδεκτών εργαλείων διασφάλισης της ποιότητας των μετρήσεων, συμπεριλαμβανομένων των επικυρωμένων μεθόδων, υλικών αναφοράς, μετρήσεων αναφοράς, διεργαστηριακών συγκρίσεων και εκπαίδευσης. Η εξασφάλιση της συγκρισιμότητας και της διεθνούς αποδοχής θα επιτυγχάνεται μέσω της συνεργασίας του εργαστηρίου με τα άλλα εθνικά εργαστήρια χημικής μετρολογίας και τη συμμετοχή σε ευρωπαϊκά και διεθνή σχήματα αλληλοσυγκρίσεων. Επίσης, για την έρευνα και ανάπτυξη στα θέματα ποιότητας των μετρήσεων στη χημική ανάλυση προγραμματίζονται συνεργασίες με τα Πανεπιστήμια, τα ερευνητικά κέντρα, άλλα μετρολογικά ινστιτούτα, φορείς υπηρεσιών και παραγωγικούς φορείς.

Ο πυρήνας του προγραμματισμού των δράσεων του ΕΧΗΜ κινούμενος πάνω στις βασικές αρχές: μετρήσεις και δοκιμές για την ασφάλεια, την υγεία και τη βιώσιμη ανάπτυξη επικεντρώνει στους παρακάτω άξονες:

- Οριζόντιες δράσεις, ο οποίες αφορούν παροχή υλικών αναφορά, διεργαστηριακών συγκρίσεων, επικύρωση μεθόδων, διακρίβωση εξοπλισμού μέσω παροχής ιχνηλάσιμων προτύπων και αλυσίδων διακρίβωσης.
- Δράσεις σχετικά με την υγεία και ασφάλεια του καταναλωτή, σε τομείς όπως τα τρόφιμα και τα χημικά προϊόντα με έρευνα για την ανάπτυξη μεθόδων υψηλής μετρολογικής ποιότητας ή κάλυψη περιπτώσεων όπου απαιτείται υψηλής ακρίβειας μέτρηση σε πολύ χαμηλά επίπεδα συγκέντρωσης.
- Δράσεις σχετικά με την προστασία του περιβάλλοντος, όπως υποστήριξη της εθνικής ακρίβειας σε αναλύσεις υδάτων και εδαφών.
- Δράσεις σχετικά με την παραγωγή και τη βιώσιμη ανάπτυξη, μέσω συνεργασίας με τους παραγωγικούς τομείς και τους τομείς παροχής υπηρεσιών, όπου απαιτείται παροχή ιχνηλασιμότητας και συγκρισιμότητας για εξειδικευμένες μετρήσεις, εξοπλισμό και χαρακτηρισμό προϊόντων.

4. ΠΕΔΙΑ ΥΛΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΗΣ ΙΧΝΗΛΑΣΙΜΟΤΗΤΑΣ – ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ

Οι δραστηριότητες του ΕΧΗΜ καλύπτουν σχεδόν όλα τα πεδία της χημικής ανάλυσης και τις κατηγορίες πρωτευουσών μεθόδων αναφοράς. Η μετρητική ικανότητα του εργαστηρίου ανά τομέα παρουσιάζεται συνοπτικά παρακάτω.

4.1 Σταθμικές Μέθοδοι

Η αρχή των σταθμικών μεθόδων βασίζεται στο διαχωρισμό του υπό μέτρηση συστατικού, του οποίου η μάζα, στη συνέχεια, υπολογίζεται με ζύγιση [16].. Είναι προφανές ότι η σταθμική διαδικασία μπορεί λεπτομερώς να περιγραφεί και να έχει αναφορά στο εθνικό πρότυπο, χωρίς τη χρήση υλικών αναφοράς. Η ιχνηλασιμότητα επιτυγχάνεται μέσω

διακρίβωσης και η εξίσωση για την αβεβαιότητα μπορεί να περιγραφεί πλήρως. Το εργαστήριο διαθέτει ικανότητα μέτρησης στο επίπεδο των 0.0001 mg.

4.2 Ογκομετρία

Στην ογκομετρία, ο αναλύτης προσδιορίζεται με μέτρηση του ισοδύναμου όγκου γνωστής συγκέντρωσης τιτλοδοτούντος διαλύματος. Προαπαιτούμενο αποτελεί ότι η πραγματοποιούμενη αντίδραση είναι στοιχειομετρική. Χαρακτηριστικό της ογκομετρίας είναι ότι η ποσότητα της ουσίας μπορεί να προσδιορισθεί απευθείας δα της εξίσωσης:

$$n_a = v_t \cdot c_t \qquad (1)$$

όπου n_a είναι η ποσότητα της ουσίας για τον αναλύτη και v_t και c_t οι όγκος και «ποσότητα της ουσίας» για τη συγκέντρωση αντίστοιχα του τιτλοδοτούντος διαλύματος. Είναι προφανές ότι πάλι δεν απαιτούνται υλικά αναφοράς αλλά τα μοναδικά πρότυπα που χρειάζονται είναι της μάζας και του όγκου. Όσον αφορά στην αβεβαιότητα οι κύριες πηγές προέρχονται από ατέλειες κατά την εφαρμογή της μεθόδου, όπως ο προσδιορισμός του ισοδύναμου σημείου.

4.3 Ηλεκτροχημική ανάλυση - Κουλομετρία

Στη μέθοδο αυτή η ποσότητα της ουσίας προσδιορίζεται απευθείας από μετρήσεις ηλεκτρικού ρεύματος και χρόνου σε μια ηλεκτροχημική αντίδραση [17]. Δεν απαιτείται αναφορά σε συγκεκριμένες καθαρές ουσίες αλλά στην ποσότητα της ουσίας των ηλεκτρονίων. Αυτό αντιστοιχεί σε μια ακρίβεια της σταθεράς του faraday, της οποίας η τρέχουσα τιμή είναι $F=96\ 485.31 \cdot (1\pm0.3 \cdot 10^{-6})$ C mol^{-1}, ιδιαίτερα ακριβής για κάθε ηλεκτροχημική μέτρηση. Η εξίσωση της μέτρησης δίνεται από τη σχέση:

$$n_a = \frac{1}{z \cdot F} \int I dt \qquad (2)$$

όπου z ο αριθμός των ανταλλασσομένων ηλεκτρονίων ανά μονάδα αντίδρασης, I το ηλεκτρικό ρεύμα και t ο χρόνος. Τα απαιτούμενα πρότυπα είναι ηλεκτρικού φορτίου, μάζας και χρόνου. Δεν απαιτείται πρότυπο της υπό προσδιορισμό ουσίας. Το n_a χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της προς μέτρηση ποσότητας ή σύστασης. Απαραίτητη προϋπόθεση είναι ότι το μετρούμενο ρεύμα οφείλεται μόνο στην υπό μέτρηση αντίδραση, γεγονός που περιορίζει την χρήση της κουλομετρίας σε απλά συστήματα (π.χ. προσδιορισμοί καθαρότητας ουσιών).

Οι εφαρμοζόμενες τεχνικές είναι σταθερού ρεύματος ή ελεγχόμενου δυναμικού. Πηγές αβεβαιότητας αποτελούν ανεπιθύμητες πλευρικές αντιδράσεις, περιορισμοί στο χειρισμό του δείγματος, ατέλειες στον προσδιορισμό του τελικού σημείου. Με τη χρήση κουλομετρικής τιτλοδότησης σταθερού ρεύματος, μπορεί να επιτευχθεί τυπική αβεβαιότητα της τάξεως των $2 \cdot 10^{-5}$. Το κύριο πεδίο εφαρμογής είναι ο απευθείας προσδιορισμός της καθαρότητας ουσιών, ώστε να χρησιμοποιηθούν ως πρότυπα υψηλής ακρίβειας.

4.4 Φασματοσκοπία Μάζας Ισοτοπικής Αραίωσης (IDMS)

Η IDMS βασίζεται στην προσθήκη γνωστής ποσότητας, εμπλουτισμένης σε ισότοπο στοιχείου, στο υπό μέτρηση δείγμα. Μετά από εξισορρόπηση των εμβολιασθέντων ισοτόπων με τα φυσικώς υπάρχοντα στο δείγμα, χρησιμοποιείται φασματοσκοπία μάζας για τον προσδιορισμό της διαφοροποιημένης αναλογίας ισοτόπων. Η συγκέντρωση προσδιορίζεται απευθείας από την μετρηθείσα αναλογία. Ένα από τα πλεονεκτήματα της τεχνικής αυτής είναι ότι οι χημικοί διαχωρισμοί δεν χρειάζεται να είναι ποσοτικοί αλλά σε κάθε περίπτωση η αναλογία μπορεί να προσδιορισθεί με πολύ καλή επαναληψιμότητα και οι συγκεντρώσεις των αναλυτών να μετρηθούν με υψηλή ακρίβεια. Η IDMS συνδέεται και αντανακλά απευθείας στις ατομικές μάζες και επομένως στο mole. Επομένως, ένα πρότυπο ισοτοπικής αραίωσης είναι το «τέλειο» εσωτερικό πρότυπο.

4.4.1 Στοιχειακή Φασματοσκοπία Μάζας Ισοτοπικής Αραίωσης (ID – ICP-MS)

Η IDMS έχει αποδειχθεί ως εξαιρετικά ακριβής μέθοδος για τον προσδιορισμό μετάλλων σε ποικίλα υποστρώματα [18]. Η μερική απώλεια του αναλύτη μετά την εξισορρόπηση του εμβολιάσματος και του δείγματος δεν επηρεάζει την ακρίβεια του προσδιορισμού. Επίσης, ελάχιστες φυσικές και χημικές επιδράσεις επηρεάζουν την ακρίβεια του προσδιορισμού, δεδομένου ότι προκαλούν παρόμοια φαινόμενα στα ισότοπα του ίδιου στοιχείου. Τα τυπικά RSD που επιτυγχάνονται είναι της τάξεως των 0.25% και χαμηλότερα.

Για παράδειγμα, για ένα στοιχείο το οποίο βρίσκεται υπό τη μορφή δύο ισοτόπων, η μέτρηση κλειδί βρίσκεται στον προσδιορισμό της αναλογίας των αφθονιών (abundances) των δύο ισοτόπων. Αυτή η αναλογία αφθονιών, η οποία είναι ισοδύναμη με την αναλογίων των ποσοτήτων της ουσίας σε μια δοθείσα ποσότητα ουσίας, μετράται με το φασματοφωτόμετρο στο αυθεντικό δείγμα (1), στο εμβολίασμα (2) και στο μίγμα τους, μετά την ίδια προκατεργασία. Η εξίσωση της μέτρησης δίνεται από τη σχέση:

$$n_a = \frac{(R_s - R_m)(1 + R_a)}{(R_m - R_a)(1 + R_s)} \cdot n_s \qquad (3)$$

Όπου, n_a και n_s οι ποσότητες της ουσίας του αναλύτη και του εμβολιάσματος, και R_a, R_s και R_m, οι αναλογίες των ισοτοπικών αφθονιών στο δείγμα, το εμβολίασμα και το μίγμα αυτών αντιστοίχως. Η επέκταση σε πολλαπλά ισότοπα από την εξίσωση (3) είναι αναλογική.

Οι βασικές πηγές αβεβαιότητας προέρχονται από:

- Διόρθωση νεκρού χρόνου για τους μετρητές των ιόντων, συνήθως ανιχνευτές ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστές.
- Απώλειες των ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστών σε υψηλές ταχύτητες κτύπων. Η αβεβαιότητα αυτή ελαχιστοποιείται θέτοντας όριο στον αριθμό κτύπων ανά δευτερόλεπτο, συνήθως 250 000 με 300 000 κτύποι το δευτερόλεπτο ή λιγότεροι για μετρήσεις μεγάλης ακρίβειας.
- Μέτρηση της αναλογίας ισοτόπων.
- Προκατάληψη για τη μάζα των φασματοφωτομέτρων, η οποία σχετίζεται με την αναλογία των ισοτόπων και είναι αντιστρόφως ανάλογη των μετρούμενων μαζών.

- Αλληλεπιδράσεις από την παρουσία άλλων ιόντων στο περιβάλλον του εργαστηρίου.

Το ΕΧΗΜ εξοπλίσθηκε με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα συνδεδεμένο με φασματογράφο μάζας υψηλής ευκρίνειας. Η ευαισθησία του φασματογράφου μάζας είναι > 1 x 10^9 cps/ppm (γυάλινο ομοκεντρικό εκνεφωτή), η Διακριτικότητα μάζας: ≥ 300 για ^{115}In > 1x10^6 cps/ppb, ≥ 4000 για ^{115}In > 1x10^5 cps/ppb και ≥10000 για ^{115}In > 1x10^4 cps/ppb και το όριο ανίχνευσης χαμηλότερο του 1ppq για άτομα που δεν παρεμποδίζονται. Οι αναλύσεις θα πραγματοποιούνται σε ειδικής καθαρότητας χώρο κλάσης 100, για την ελαχιστοποίηση των αλληλεπιδράσεων από το περιβάλλον.

4.4.2 Μοριακή Φασματοσκοπία Μάζας Ισοτοπικής Αραίωσης (ID – GC –MS, ID – LC - MS)

Η IDMS αποτελεί πρωτεύουσα μέθοδο αναφοράς για τον προσδιορισμό οργανικών ενώσεων [18, 19]. Στην περίπτωση της ισοτοπικής αραίωσης, τόσο για την αέρια όσο και για την υγρή χρωματογραφία, χρησιμοποιείται μια σταθερή ισοτοπικά επισημασμένη ουσία ανάλογη του υπό μέτρηση αναλύτη, ως εσωτερικό πρότυπο. Στην πράξη, η παρουσία μη επισημασμένης ουσίας στο εσωτερικό πρότυπο και φυσικού ισοτόπου στον υπό εξέταση αναλύτη προκαλεί πηγή αβεβαιότητας λόγω αλληλεπίδρασης μεταξύ της κορυφής που αντιστοιχεί στον αναλύτη P και στο εσωτερικό πρότυπο Q. Στο μοντέλο δύο ισοτόπων, όπου το φυσικό δείγμα και το επισημασμένο υπάρχουν σε δύο ισοτοπικές μορφές, τα P και Q μπορούν να συσχετισθούν με τις καθαρές περιοχές μέτρησης, p και q, οι οποίες είναι ελεύθερες αλληλεπιδράσεων, ως εξής:

$$P=p+\alpha q \qquad (4)$$

$$Q=q+\beta p \qquad (5)$$

Όπου το α αναπαριστά την αναλογία συνεισφοράς του ισοτόπου του εσωτερικού προτύπου στο m/z για τον αναλύτη και το β αναπαριστά την αναλογία συνεισφοράς του ισοτόπου του αναλύτη στο m/z για το εσωτερικό πρότυπο. Η λύση των εξισώσεων οδηγεί στην ισοτοπική αναλογία:

$$Y=\frac{p}{q}=\frac{P-\alpha Q}{Q-\beta P} \qquad (6)$$

Το ΕΧΗΜ εξοπλίσθηκε με συσκευή αέριας χρωματογραφίας εν σειρά με παγίδα ιόντων και διαδοχικούς φασματογράφους μάζας (GC-MS^n) για πτητικές οργανικές ουσίες. Η συσκευή του αέριου χρωματογράφου διαθέτει λειτουργία MS/MS καθώς και πολλαπλών ιονισμών (Tandem Mass Spectrometry) MS^n με n>3. Τα επιτυγχανόμενα επίπεδα ανίχνευσης είναι της τάξεως των 10 pg σε El με λόγο σήματος προς θόρυβο τουλάχιστον 25:1, 100pg σε Cl+ με λόγο σήματος προς θόρυβο τουλάχιστον 10:1 και 1 pg σε Cl- με λόγο σήματος προς θόρυβο τουλάχιστον 50:1 σε λειτουργία σάρωσης (SCAN) και όχι SIM.

Όσον αφορά στις μη πτητικές οργανικές ουσίες η ισοτοπική αραίωση θα εφαρμόζεται σε συσκευή υγρής χρωματογραφίας σε σειρά με διαδοχικούς φασματογράφους μάζας διπλού τετραπόλου. Ο υψηλός διαχωρισμός επιτυγχάνεται με αντλία υψηλής απόδοσης για επίτευξη εξαιρετικά χαμηλών ροών με εύρος ροής από 0.001 – 2 ml/min και δυνατότητα

βήματος ανά 0.001ml. Ο όγκος υστέρησης (delay volume) της αντλίας δεν υπερβαίνει τα 200 μl. Η υψηλή ακρίβεια των μετρήσεων επιτυγχάνεται με ανιχνευτή φασματογράφο μάζας εξαιρετικής ακρίβειας μάζας περιοχής μαζών m/z 30 έως 1500, σταθερότητας μάζας: ± 0.05 Da σε 24 ώρες και ακρίβειας μέτρησης μάζας τουλάχιστον ± 5 ppm.

4.5 Άλλες Μέθοδοι

Άλλες μέθοδοι που θα αναπτυχθούν στο εργαστήριο αφορούν φασματοσκοπία απορρόφησης και εκπομπής. Με φασματοσκοπία υπερύθρου με ανάλυση Fourier και φασματοσκοπία RAMAN θα επιτυγχάνεται ταυτοποίηση ουσιών με υψηλή ποιότητα και ακρίβεια.

5. ΕΠΙΛΟΓΟΣ

Το Εθνικό Εργαστήριο Χημικής Μετρολογίας (ΕΧΗΜ), σύμφωνα με τους σκοπούς και αρμοδιότητές του όπως φαίνονται και στον ιδρυτικό νόμο του ΕΙΜ. αποτελεί το υψηλότατο σημείο στην πυραμίδα επίτευξης της ιχνηλασιμότητας στις χημικές αναλύσεις, σε εθνικό επίπεδο. Ο κυρίαρχος στόχος του είναι να εξασφαλίζει την αξιοπιστία, την ιχνηλασιμότητα και τη συγκρισιμότητα των εθνικών μετρήσεων στη χημική ανάλυση μέσα από ένα σύστημα, όσον το δυνατόν περισσότερο, επιστημονικά και νομικά αποδεκτό σε διεθνές επίπεδο. Ως εκ τούτου, οι ενόργανες αναλύσεις και οι μέθοδοι τις οποίες θα εφαρμόσει πρέπει να ικανοποιούν απαιτήσεις για υψηλή ευαισθησία, χαμηλότατα επίπεδα μέτρησης με ταυτόχρονη υψηλή ακρίβεια και χαμηλές αβεβαιότητες, όπως προδιαγράφονται στις απαιτήσεις που τίθενται από τα ευρωπαϊκά και διεθνή όργανα και φορείς για τη χημική μετρολογία. Επίσης πρέπει να έχει τη δυνατότητα να εφαρμόζει πρωτεύουσες μεθόδους αναφοράς. Υποχρέωσή του είναι να συμμετέχει και να ελέγχεται από το αντίστοιχο δίκτυο σε επίπεδο EUROMET και από το διεθνές μετρολογικό δίκτυο, όσον αφορά στην ευαισθησία, την ακρίβεια και τις αβεβαιότητές του, και μέσω συμμετοχής σε αντίστοιχα διεργαστηριακά προγράμματα αλληλοσυγκρίσεων. Επίσης, υποχρέωσή του είναι να εξασφαλίζει την εθνική ακρίβεια προς όφελος των ελληνικών εργαστηρίων, έχοντας την ικανότητα να μετράει τιμές αναφοράς με υψηλή διακριτική ικανότητα και ακρίβεια.

Με γνώμονα τα ανωτέρω, προγραμματίσθηκε ο εξοπλισμός του εργαστηρίου και τέθηκαν οι αναλυτικές απαιτήσεις για κάθε συσκευή και όργανο που θα χρησιμοποιηθεί στο ΕΧΗΜ.

10. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. EURACHEM / CITAC Guide, Traceability in Chemical Analysis, June 2002.
2. E. Lampi “Traceability and Uncertainty in Chemical Analysis” 1st Hellenic Symposiun on Metrology, Minutes p. 246-261, 11-12 Nov. 2005, Athens.
3. ISO Guide 32 “The Use of Reference Materials ”.
4. ISO Guide 35 “Certification of Reference Materials – General and Statistical Principles”.
5. EA-04/13 “The Selection and Use of Reference Materials”
6. ISO 5725, “Accuracy (Trueness and Precision) of Measurement Methods and Results”, First edition, 1994-12-15.

7. International Vocabulary of Basic General Terms in Metrology (1993) 2nd Edition, Geneva.
8. IRMM, JRC Institute fir Reference Materials and Measurements, Annual Report, 2006.
9. P. Bievre, “Traceability of measurements to S.I.” English Edit. Of “Akkreditierung und Qualitatssicherung in der Analytischen Chemie”, ed. Dy H. Gunzler, Springer Verlag, 1995.
10. P. Bievre, “Traceability of amount of substance measurements: from ignoring to realizing”, Workshop on traceability of measurements equipment and standards in testing and calibration laboratories, Paris, 1996.
11. Alain Marchal, “Traceability and Calibration in Analytical Chemistry and Materials Testing”, Workshop on traceability of measurements equipment and standards in testing and calibration laboratories, Paris, 1996.
12. Ε. Λαμπή, «Αβεβαιότητα στις Χημικές Μετρήσεις», Χημικά Χρονικά, Γενική Έκδοση 10-11/1998, σελ. 309-315.
13. I. Taverniers, E. Van Bockstaele, M. De Loose, Trends in Analytical Chemistry, 23, No 7, 2004.
14. M. Valcarcel, A Rios, Trends in Analytical Chemistry, 18, Nos 9+10, 1999.
15. M. C. Walsh, Trends in Analytical Chemistry, 18, Nos 9+10, 1999.
16. W. Richter, Accreditation Quality Assurance, 2, 354-369, 1997.
17. X. R. Pan, Metrologia, 34, 35-39, 1997.
18. R. Watters, Jr., K Eberrhardt, E. Beary, and J. Fassett, Metrologia, 34, 87-96, 1997.
19. H. Hasegawa, Y. Shinohara, T. Hashimoto, R. Matsuda and Y. Hayashi, J. of Chromatography A, 1136, Issue 2, 226-230, 2006
20. G. Dube, A. Henrion, R. Ohlendorf and W. Richter, Rapid communications in mass spectrometry, 12, 28-32, 1998.