

*mgr Iga Zuba*

***Podstawowa procedura pomiarowa odniesienia oznaczania chromu metodą radiochemicznej neutronowej analizy aktywacyjnej (RNAA) i jej zastosowanie w procesie certyfikacji materiałów odniesienia dla nieorganicznej analizy śladowej***

Chrom jest pierwiastkiem chemicznym szeroko rozpowszechnionym w skorupie ziemskiej. W środowisku może pochodzić ze źródeł naturalnych i antropogenicznych, przy czym największe ilości pochodzą z działalności człowieka. Chrom znalazł szerokie zastosowanie w przemyśle metalurgicznym, chemicznym, tworzenia powłok galwanizacyjnych (chromowanie), a także jako składnik pigmentów (żółć i zieleń chromowa). Występuje na różnych stopniach utlenienia, jednakże biologicznie ważne są te związki, w których istnieje na +3 i +6 stopniu utlenienia. Jon  $\text{Cr}^{3+}$  jest mikroelementem niezbędnym do prawidłowego funkcjonowania organizmu, regulującym poziom glukozy, wpływa bowiem na zwiększenie biologicznego efektu działania insuliny.  $\text{Cr(VI)}$  wykazuje działanie rakotwórcze. FAO/WHO, EU i EPA podają normy zawartości chromu w wodzie, żywności i glebie. Nakłada to na odpowiednie służby obowiązek monitorowania stężenia tego pierwiastka w żywności, roślinach, glebach i wodach.

Doświadczenia IChTJ zdobyte w trakcie prowadzonych kampanii certyfikacyjnych materiałów odniesienia o matrycach biologicznych wskazują na duże trudności w oznaczaniu chromu przez renomowane laboratoria analityczne na całym świecie. Z tego względu liczba matrycowych certyfikowanych materiałów odniesienia (CRM) typu biologicznego o atestowanej zawartości Cr jest ograniczona, szczególnie jeśli chodzi o poziom poniżej  $1 \text{ mg kg}^{-1}$ . Stosowanie CRM jest bardzo ważnym elementem zapewnienia jakości pracy laboratoriów analitycznych. Poprawę sytuacji może zapewnić dysponowanie podstawową procedurą pomiarową odniesienia (PPPO, ang. reference measurement procedure ISO/IEC Guide 99, primary measurement method CCQM). Zgodnie z obowiązującą producentów CRM normą ISO 17034:2016 zastosowanie PPPO przez jedno laboratorium jest jednym ze sposobów ustalania wartości certyfikowanych.

CCQM definiuje podstawową metodę pomiarową jako metodę o najwyższej jakości metrologicznej, opartą na teorii opisanej matematycznie, całkowicie zrozumiałą, wynikiem której można przypisać niepewność wyrażoną w jednostkach SI. W śladowej analizie nieorganicznej tylko dwie metody potencjalnie spełniają kryteria podstawowej metody

pomiarowej, tj. spektrometria mas z rozcieńczeniem izotopowym (ID-MS) oraz NAA (neutronowa analiza aktywacyjna). Celem niniejszej pracy było opracowanie podstawowej procedury pomiarowej odniesienia oznaczania chromu w matrycach biologicznych z zastosowaniem radiochemicznej wersji neutronowej analizy aktywacyjnej, pozwalającej na certyfikację zawartości tego pierwiastka w matrycowych CRM typu biologicznego. Pierwszym etapem było opracowanie radiochemicznej procedury rozdzielczej selektywnego i ilościowego oddzielenia chromu od innych radionuklidów obecnych w napromienionych w strumieniu neutronów termicznych próbkach biologicznych. Wytypowano i zbadano szereg układów chromatograficznych. Selektowne i ilościowe oddzielenie chromu uzyskano stosując chromatografię jonowymienną na nieorganicznym jonicie  $\text{MnO}_2$  Resin. Następnie zaproponowano schemat procedury oznaczania Cr metodą RNAA wykorzystujący opracowaną procedurę rozdzielczą i wykazano, że tak skonstruowana metoda spełnia wymagania definicji PPPO.

Wykonano analizy szeregu CRM i sporządzono budżet niepewności. Na tej podstawie rozszerzona niepewność złożona wyników na poziomie prawdopodobieństwa 95% została oszacowana na 2,3%, co jest wielkością charakterystyczną dla podstawowych metod pomiarowych.

Opracowana procedura została zastosowana do certyfikacji zawartości Cr w trzech nowych polskich CRM typu biologicznego MODAS: Tkanka Śledzia M-3 HerTis, Tkanka Kormorana M-4 CormTis i Tkanka Dorsza M-5 CodTis. Na podstawie wyników przeprowadzonego w 2014 r. porównania międzylaboratoryjnego, w którym wzięło udział 50 laboratoriów z całego świata, możliwe było przypisanie wartości certyfikowanej zawartości Cr jedynie w przypadku CRM M-3 HerTis. Stosując w tym przypadku opracowaną procedurę wykazano, że analiza statystyczna wykonana w celu przypisania wartości certyfikowanej, została przeprowadzona poprawnie. W przypadku CRM M-4 CormTis i M-5 CodTis uzyskane w wyniku analizy statystycznej zbioru wyników dostarczonych przez laboratoria uczestniczące w porównaniu międzylaboratoryjnym wartości (średnie i ich odchylenia standardowe) nie spełniały kryteriów dla wartości certyfikowanych ze względu na zbyt dużą niepewność. Możliwe było jedynie wyznaczenie wartości informacyjnych. Wykonanie w przypadku tych CRM oznaczenia Cr za pomocą opracowanej podstawowej procedury pomiarowej odniesienia RNAA pozwoliło na przypisanie wartości certyfikowanych.

*Tja Zuba*  
28.11.2018r