

Moduł 1

Metrologia chemiczna w praktyce

Treści kształcenia

Tematyka poszczególnych zajęć przybliży słuchaczom studiów zagadnienia związane z wykorzystywaniem zasad metrologii w pomiarach chemicznych. W ramach zajęć uczestnicy studiów realizują w laboratorium projekt badawczy obejmujący przeprowadzenie walidacji parametrów procedury analitycznej z wykorzystaniem odpowiedniego wzorca umożliwiającego wykazanie spójności pomiarowej. Słuchacze studiów biorą również udział w zajęciach komputerowych gdzie poznają metody statystyczne pozwalające im ocenić uzyskany wynik pomiaru.

Treści, które szerzej omawiane będą na kolejnych zajęciach, przedstawione są w poniższych punktach.

1. Dobór procedury pomiarowej i metod postępowania analitycznego do potrzeb i wymagań analizy.
2. Kryteria wyboru metody analitycznej, mając do dyspozycji metody spektroskopowe takie jak: FAAS, ETAAS, ICP-OES, ICP-MS, LA-ICP-MS oraz metody rozdzielania: HPLC.
 - a) wymagana precyzja i dokładność oznaczeń,
 - b) czułość i zakres oznaczalności metody,
 - c) zmienność składu matrycy
 - d) selektywność i specyficzność oznaczeń
 - e) analiza niszcząca lub analiza nieniszcząca
 - f) liczba oznaczeń,
 - g) koszt analizy
3. Dobór materiałów odniesienia do kalibracji, walidacji i do zapewnienia spójności pomiarowej.
4. Wyznaczenie parametrów analitycznych procesu walidacji proponowanej procedury pomiarowej.
 - a) zakres zależności kalibracyjnej (określenie zakresu pomiarowego i zakresu roboczego, wyznaczanie współczynnika korelacji, równania krzywej oraz współczynników a i b)
 - b) selektywność
 - c) granica wykrywalności,
 - d) granica oznaczalności,
 - e) czułość metody,
 - f) precyzja,
 - g) dokładność,
 - h) odporność,
 - i) powtarzalność i odtwarzalność

5. Wyznaczanie parametrów charakteryzujących wynik analityczny

- a) spójność
- b) niepewność (budowanie równania modelowego, niepewności typu A i B, szacowanie niepewności standardowej, złożonej, rozszerzonej)

6. Ocena parametrów procedury pomiarowej.

7. Budowanie raportu walidacyjnego.

Cele i efekty kształcenia

Celem przedmiotu jest :(1) wyjaśnienie pozycji metrologii w dziedzinie analityki chemicznej; (2) zdobycie umiejętności wyboru właściwej techniki analitycznej w zależności od potrzeb analizy chemicznej; (3) umiejętność przeprowadzenia walidacji metod pomiarowych, szacowania niepewności oraz zapewnienia spójności pomiarów chemicznych; (4) zdobycie wiedzy na temat wymagań stawianych przez normę ISO/IEC 17025.

Efekty kształcenia. Słuchacz powinien wykazać się: (1) wiedzą umożliwiającą wykorzystanie zasad metrologii do otrzymania wiarygodnych wyników własności chemicznych; (2) zdolnością dobrania metody postępowania analitycznego i przygotowania właściwej procedury pomiarowej w zależności od wymagań analizy; (3) umiejętnością wyboru i zastosowania odpowiedniego materiału odniesienia zapewniającego właściwą kalibrację i walidację metody analitycznej; (4) umiejętnością przeprowadzenia walidacji proponowanej procedury pomiarowej, wyznaczenia poszczególnych parametrów pomiarowych; (5) samodzielną oceną uzyskanych parametrów procedury pomiarowej; (6) umiejętnością oszacowania możliwych błędów analizy; (7) zdolnością określenia wzorca względem, którego uzyskany wynik zachowuje spójność pomiarową; (8) wiedzą dotyczącą najważniejszych instytucji międzynarodowych i krajowych niezbędnych do prawidłowego funkcjonowania infrastruktury metrologicznej.

Literatura

1. P. Konieczka, J. Namieśnik, Ocena i kontrola jakości wyników pomiarów analitycznych, Wyd. Naukowo-Techniczne 2009.
2. E. Bulska, Metrologia chemiczna, MALAMUT 2008.
3. Guide to the Expression of Uncertainty and Measurements (GUM).
4. Norma PN-EN ISO/IEC 17025:2005: "Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących".

Moduł 2

Problemy metodyczne technik: atomowej spektrometrii emisyjnej (AES) oraz atomowej spektrometrii absorpcyjnej (AAS): z atomizacją w płomieniu (F-AAS), z atomizacją elektrotermiczną (ET-AAS), ze wstępnym generowaniem wodorków (HG-AAS) i ze wstępnym generowaniem zimnych par rtęci (CV-AAS)

Treści kształcenia

Słuchacze zapoznają się z budową i zasadą działania spektrometrów: AES (atomowa spektrometria emisyjna) oraz AAS (atomowa spektrometria absorpcyjna). Zapoznają się z różnymi źródłami atomizacji i technikami wprowadzania próbek. Poznają podstawy fizykochemiczne procesów zachodzących podczas atomizacji: w płomieniu, elektrotermicznej, ze wstępnym generowaniem wodorków i ze wstępnym generowaniem zimnych par rtęci. Problematyka poszczególnych zajęć przybliży słuchaczom studiów zagadnienia związane z problemami analitycznymi występującymi przy oznaczaniu pierwiastków wymienionymi technikami atomowej spektrometrii absorpcyjnej. W ramach zajęć laboratoryjnych studenci dowiadują się jak przeprowadzić optymalizację dla poszczególnych technik, jakiego typu interferencje mogą występować podczas oznaczania pierwiastków techniką AAS. Na przedstawionych przykładach poznają metody eliminacji interferencji takich jak: fizycznych, spektralnych, chemicznych, jonizacyjnych, izobarycznych i wieloatomowych.

Cele i efekty kształcenia

Celem przedmiotu jest: (1) przekazanie wiedzy dotyczącej podstaw fizykochemicznych technik: atomowej spektrometrii emisyjnej (AES) oraz atomowej spektrometrii absorpcyjnej (AAS) i jej odmian; (2) zapoznanie słuchaczy z ograniczeniami metod AES i AAS; (3) zapoznanie się ze sposobami optymalizacji przyrządu pomiarowego; (4) przekazanie wiedzy związanej z rozwiązywaniem problemów analitycznych dotyczących obecności czynników przeszkadzających w próbkach; (4) wyznaczenie parametrów walidacyjnych oraz parametrów charakteryzujących wynik analityczny uzyskany metodami spektroskopowymi; (5) przekazanie wiedzy na temat oceny parametrów procedury pomiarowej.

Efekty kształcenia. Słuchacz powinien wykazać się: (1) wiedzą i zrozumieniem procesów emisji i absorpcji atomowej; (2) zdolnością właściwego wyboru techniki pomiarowej do rozwiązania konkretnego problemu analitycznego; (3) umiejętnością wykonania prawidłowej optymalizacji i kalibracji przyrządu pomiarowego; (4) znajomością możliwości analitycznych poszczególnych technik; (5) świadomością występowania różnego rodzaju czynników przeszkadzających w analizowanych próbkach i zdolnością dobrania odpowiedniego sposobu ich eliminowania; (6) umiejętnością interpretacji wyników badań i formułowania trafnych wniosków.

Literatura

1. A. Cygański, Metody spektroskopowe w chemii analitycznej, Wyd. Naukowo-Techniczne 1997.
2. D. Barańkiewicz, Aspekty metodyczne i specjacyjne oznaczania pierwiastków w wodzie metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej, Wyd. Naukowe UAM, Poznań 2001.
3. B. Welz, . Sperling, Atomic Absorption Spectrometry, Third. Completely revised Edition, J. Wiley - VCH Vrlag 1999.
4. W. Szczepaniak, Metody instrumentalne w analizie chemicznej, Wyd. Naukowe PWN 2002.
5. Dittrich K, Absorpcyjna spektrometria atomowa, PWN Warszawa 1988.
6. Pinta M, Absorpcyjna spektrometria atomowa. Zastosowanie w analizie chemicznej, PWN, Warszawa 1977.
7. W. Żywnicki, J. Borkowska-Burnecka, E. Bulska, E. Szmyd (red), Metody analitycznej spektrometrii atomowej. Teoria i praktyka, Malamut 2010.

Moduł 3

Zaawansowane metody spektroskopowe: spektrometria mas z jonizacją w indukowanej plazmie (ICP-MS), optyczna spektrometria emisyjna z jonizacją w indukowanej plazmie (ICP-OES)

Treści kształcenia

Tematyka zajęć dotyczyć będzie zagadnień związanych z ilościową analizą wielopierwiastkową metodami spektroskopowymi: optyczna spektrometria emisyjna z jonizacją w indukowanej plazmie (ICP-OES); spektrometria mas z jonizacją w indukowanej plazmie (ICP-MS). W ramach zajęć uczestnicy studiów zapoznają się z następującymi zagadnieniami: zasadą działania oraz budową aparatów: ICP-MS, ICP-OES; wyborem właściwej metody kalibracji; optymalizacją oraz kontrolą pracy aparatury. Studenci podczas ćwiczeń poznają sposoby rozwiązywania problemów związanych z interferencjami spektralnymi i niespektralnymi (dynamiczna komora reakcyjna, korekcje matematyczne, metoda dodatku wzorca). Podczas zajęć poruszone zostaną kwestie dotyczące wyboru właściwej techniki analitycznej w zależności od potrzeb analizy oraz możliwości aparaturowe.

Cele i efekty kształcenia

Zajęcia mają być okazją do: (1) poszerzenia wiedzy o technikach wielopierwiastkowej analizy próbek różnego pochodzenia; (2) nabycia umiejętności wyboru właściwej techniki analitycznej w zależności od potrzeb analizy; (3) poszerzenia kompetencji w zakresie analizy ilościowej metodami: ICP-OES, ICP-MS; (4) zwrócenia uwagi na problemy, które mogą pojawić się podczas analiz chemicznych (interferencje); (5) nauki tworzenia metod analizy w zależności od postawionego celu badań; (6) wyznaczanie parametrów walidacyjnych oraz parametrów charakteryzujących wynik analityczny uzyskany metodami spektroskopowymi; (7) przekazanie wiedzy na temat oceny parametrów procedury pomiarowej.

Efekty kształcenia. Słuchacz powinien wykazać się: (1) umiejętnością wyboru właściwej techniki analitycznej w zależności od potrzeb analizy; (2) zdolnością wykonania analizy ilościowej metodami: ICP-OES, ICP-MS; (3) umiejętnością rozwiązania problemów związanych z możliwymi interferencjami.

Literatura

1. R. Johnstone, M. E. Rose, Spektrometria mas.
2. P. Suder, J. Silbering (red), Spektrometria mas.
3. R. Thomas, Practical Guide to ICP-MS: A Tutorial for Beginners, Second Edition, Transpress Verlag 2008.
4. W. Żyrnicki, J. Borkowska-Burnecka, E. Bulska, E. Szmyd (red), Metody analitycznej spektrometrii atomowej. Teoria i praktyka, Malamut 2010.

Moduł 4

Systemy do specjacji: wysokosprawna chromatografia cieczowa ze spektrometrią mas z jonizacją w indukowanej plazmie (HPLC-ICP-MS); system do analizy próbek stałych: spektrometria mas z jonizacją w indukowanej plazmie i z próbkowaniem laserowym (LA-ICP-MS)

Treści kształcenia

Problematyka zajęć przybliży słuchaczom studiów zagadnienia związane z analizą specjacyjną. Na zajęciach uczestnicy studiów zapoznają się z pojęciem specjacji i jej znaczeniu w analizie próbek środowiskowych, spożywczych i klinicznych. Studenci zapoznają się z budową i zasadą działania technik łączonych: HPLC-ICP-MS i LA-ICP-MS stosowanych w analizie specjacyjnej. Poruszone zostaną również kwestie dotyczące przechowywania i przygotowywania odczynników oraz próbek w analizie specjacyjnej. Studenci poznają zasady działania systemu do specjacji Chromera. W czasie zajęć zapoznają się z procedurami analitycznymi stosowanymi w analizie specjacyjnej. Omówione zostaną również problemy jakości wyników i uregulowań prawnych w analizie specjacyjnej.

Na zajęciach studenci zapoznają się z nowoczesną metodą ablacji/próbkowania laserowego (LA) połączonego z czułym układem detekcji jakim jest spektrometr mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie. Technika ta pozwala na bezpośrednią analizę próbek stałych. W ramach zajęć laboratoryjnych studenci zapoznają się z bezpośrednią analizą próbek stałych z bardzo dobrą rozdzielczością powierzchniową w szerokim zakresie stężeń. Dowiedzą się jak przeprowadzić optymalizację lasera aby wprowadzić reprezentatywną część próbki do źródła jonizacji. Na ćwiczeniach słuchacze studiów uczestniczą w wykonywaniu bezpośredniej analizy jakościowej i ilościowej badanego obiektu bez potrzeby jego roztwarzania/niszczenia.

Cele i efekty kształcenia

Celem przedmiotu jest: (1) zapoznanie się ze znaczeniem analizy specjacyjnej w analizie próbek środowiskowych, żywności i klinicznych; (2) zaprezentowanie możliwości/potencjału technik łączonych; (3) zapoznanie studentów z warunkami analizy specjacyjnej; (4) przedstawienie problemów i możliwości wynikających z analizy specjacyjnej; (5) zapoznanie się z bezpośrednią analizą jakościową i ilościową próbek stałych metodą LA-ICP-MS; (6) poznanie sposobów kalibracji lasera w analizie ilościowej; (7) zdobycie umiejętności wyboru właściwego sposobu analizy metodą LA-ICP-MS w zależności od problemu badawczego.

Efekty kształcenia. Słuchacz powinien wykazać się: (1) wiedzą na temat podstawowych zasad analizy specjacyjnej; (2) umiejętnością wskazania potrzeb prowadzenia analizy specjacyjnej; (3) zasadami które należy zachować podczas analizy specjacyjnej; (4) zdolnością dobrania metody postępowania analitycznego w zależności od wymagań

analizy; (5) wiedzą na temat sposobów bezpośredniej analizy próbek stałych; (6) umiejętnością wyboru i zastosowania odpowiedniego materiału odniesienia zapewniającego właściwą kalibrację metody LA-ICP-MS.

Literatura

1. D. Barańkiewicz, E. Bulska (red), Specjacja chemiczna - problemy i możliwości, Malamut 2009.
2. R. Cornelius, J. Caruso, H. Drews, K. Heumann: "Handbook of elemental speciation" I i II tom, John Wiley & Sons, Ltd, ISBN-13 978-0-470-85598-0(HB), 2005.
3. S. Paul, Laser ablation-ICP-MS in the earth sciences: current practices and outstanding, Mineralogical Association of Canada 2008.
4. R. Thomas, Practical guide to ICP-MS, Marcel Dekker 2004.
5. W. Żywnicki, J. Borkowska-Burnecka, E. Bulska, E. Szmyd (red), Metody analitycznej spektrometrii atomowej. Teoria i praktyka, Malamut 2010.

Moduł 5

Metody chromatograficzne: GC, HPLC, HPLC-ESI-MS/MS

Treści kształcenia

Słuchacze zapoznają się z budową i zasadą działania chromatografów: cieczowego (HPLC) i gazowego (GC). Poznają definicje dotyczące chromatografii i jej podstawowe pojęcia, podział metod chromatograficznych, sprawność układów chromatograficznych, równanie van Deemtera i jego konsekwencje. Problematyka poszczególnych zajęć przybliży słuchaczom studiów zagadnienia związane z chromatografią gazową: rodzaje stosowanych kolumn, ocena jakości kolumny kapilarnej - test Groba, rodzaje detektorów. Słuchacze studiów poznają również zagadnienia dotyczące chromatografii cieczowej: podział metod chromatograficznych; stosowane wypełnienia do kolumn i metody oceny jakości wypełnień chromatograficznych. Uczestnicy uzyskają informacje na temat chemii powierzchni SiO_2 ; modyfikacji powierzchni silikażelu; roli wymiany jonowej w RP HPLC. W ramach zajęć laboratoryjnych studenci dowiadują się jak określić sprawność kolumny w GC, jakość kolumny do GC (test Groba), współczynnik odpowiedzi detektora, sprawność układu chromatograficznego w HPLC, wpływ analytyka na retencję w HPLC oraz od czego zależy wielkość sygnału chromatograficznego.

Cele i efekty kształcenia

Celem przedmiotu jest: (1) przekazanie wiedzy dotyczącej podstaw fizykochemicznych technik rozdzielania (GC, HPLC); (2) zapoznanie słuchaczy ze sprawnością układów chromatograficznych; (3) przekazanie wiedzy związanej z optymalizacją przyrządu pomiarowego; (4) zapoznanie ze sposobami rozwiązywania problemów analitycznych dotyczących rozdzielania; (5) przekazanie wiedzy na temat walidacji i oceny parametrów walidacyjnych.

Efekty kształcenia. Słuchacz powinien wykazać się: (1) wiedzą i zrozumieniem procesów rozdzielania; (2) umiejętnością i świadomością doboru kolumny chromatograficznej; (3) umiejętnością wykonania prawidłowej optymalizacji i kalibracji przyrządu pomiarowego; (4) znajomością sprawności układu chromatograficznego w HPLC; (5) świadomością wpływu analytyka na retencję w HPLC; (6) umiejętnością wyznaczania parametrów walidacyjnych oraz parametrów charakteryzujących wynik analityczny uzyskany metodami rozdzielania; (7) umiejętnością interpretacji wyników badań.

Literatura

1. Z. Witkiewicz - "Podstawy chromatografii" - WNT, Warszawa, 2000.
2. L.R. Snyder, J.J. Kirkland, J.L. Glajch, Practical HPLC Method Development, J.Wiley & Sons, New York 1997.
3. C.F. Poole, S.K. Poole, The Essence Of Chromatography, Elsevier, Amsterdam 2003.

Moduł 6

Podstawowe i zaawansowane metody statystyczne

Treści kształcenia

Problematyka poszczególnych zajęć przybliży słuchaczom studiów tematy związane z zastosowaniem metod statystycznych w pomiarach chemicznych. W ramach ćwiczeń uczestnicy studiów wezmą udział w zajęciach komputerowych gdzie poznają podstawowe i zaawansowane metody statystyczne pozwalające im ocenić uzyskiwane podczas pomiarów wyniki. Podczas zajęć uczestnikom studiów przedstawione zostaną wiadomości dotyczące rodzajów skal pomiarowych, statystyk opisowych (miar położenia, miary zmienności oraz miar asymetrii i koncentracji) oraz rodzajów zmiennych i ich rozkładów. Słuchaczom przekazana zostanie wiedza na temat tworzenia i właściwego posługiwania się bazami danych. Na zajęciach omówione zostaną różnorodne testy statyczne (Kolmogorova-Smirnova, Lileforsa, Shapiro-Wilka, chi-kwadrat, test t- Studenta, test z-score, test Grubbsa, Q-Dixona, Chi-kwadrat, Bartletta, Cochрана-Coxa, F-snedecora) oraz możliwości ich zastosowania. Szczególna uwaga poświęcona będzie weryfikacji hipotez statystycznych, wyborowi testu oraz określeniu poziomu istotności. Poruszone zostaną kwestie dotyczące propagacji błędu regresji, korelacji.

Cele i efekty kształcenia

Celem przedmiotu jest: (1) wyjaśnienie potrzeb stosowania testów statystycznych w pomiarach chemicznych; (2) rozwijanie umiejętności stawiania hipotez badawczych; (3) nauka tworzenia baz danych; (4) przekazanie wiedzy w zakresie wybierania właściwego testu statystycznego w zależności od stawianej hipotezy, (5) rozwój umiejętności wykorzystania bazy danych, (6) rozwijanie zdolność czytania i porównywania uzyskanych wyników testów statystycznych z odpowiednimi tabelami lub normami.

Efekty kształcenia. Słuchacz powinien wykazać się: (1) umiejętnością tworzenia bazy danych i dopasowania jej struktury do problemu badawczego; (2) zdolnością dobierania właściwej metody statystycznej w zależności od założonej hipotezy badawczej; (3) umiejętnością wykorzystania testów statystycznych oraz interpretacji uzyskanych wyników.

Literatura

1. W. Hyk, Analiza statystyczna w laboratorium chemicznym, KChA PAN 2000.
2. J. Jakubowski, J. Wątroba (red), Zastosowanie metod statystycznych w badaniach naukowych tom I-III, StatSoft Polska 2000.
3. A. Stanisławski, Przystępny kurs statystyki z zastosowaniem Statistica pl na przykładach z medycyny. StatSoft Polska 2000.

Moduł 7

Wykorzystanie metod chemometrycznych do wizualizacji zbioru danych

Treści kształcenia

Problematyka zajęć przybliży słuchaczom studiów tematy związane z zastosowaniem metod chemometrycznych. Słuchacze studiów podczas ćwiczeń dowiedzą się jak zastosować metody chemometryczne do interpretacji dużego zbioru danych poprzez klasyfikację, projekcję i modelowanie. Podczas zajęć uczestnikom studiów przedstawione zostaną wiadomości dotyczące zaawansowanych metod statystycznych. Omówione zostaną między innymi metody korelacji Pearsona i Spearmana, testy parametryczne (ANOVA) i nieparametryczne (Kruskala-Wallis, U-manna-Whitneya, test Bartletta) oraz testy post-hoc. Słuchaczom przekazana zostanie wiedza na temat tworzenia i właściwego posługiwania się bazami danych. W celu wizualizacji zależności między zmiennymi przedstawione zostaną dwie metody eksploracyjne: analiza skupień (Cluster Analysis, CA) oraz analiza składowych głównych (Principal Component Analysis, PCA). W czasie zajęć uczestnicy studiów zdobędą umiejętności graficznego prezentowania otrzymanych wyników co pozwoli im wyrobić sobie wyobrażenie o analizowanym problemie, który chcą rozwiązać, wykorzystując wiedzę z różnych dziedzin naukowych.

Cele i efekty kształcenia

Celem przedmiotu jest: (1) wyjaśnienie potrzeb stosowania metod chemometrycznych w pomiarach chemicznych; (2) rozwijanie umiejętności stawiania hipotez badawczych; (3) nauka tworzenia baz danych; (4) przekazanie wiedzy w zakresie stosowania metod chemometrycznych do klasyfikacji, projekcji i modelowania dużego zbioru danych.

Efekty kształcenia. Słuchacz powinien wykazać się: (1) umiejętnością tworzenia bazy danych i dopasowania jej struktury do problemu badawczego; (2) zdolnością dobierania właściwej metody chemometrycznej w zależności od założonej hipotezy badawczej; (3) umiejętnością wykorzystania zaawansowanych testów statystycznych oraz metod chemometrycznych do interpretacji i wizualizacji pomiarów chemicznych.

Literatura

1. J. Mazerski, Chemometria Praktyczna. Interpretuj wyniki swoich pomiarów, Malamut 2009.
2. A. Stanisław, Przystępny kurs statystyki z zastosowaniem Statistica pl na przykładach z medycyny. StatSoft Polska 2000.
3. D. Zuba, A. Parczewski (red.), Chemometria w analityce – wybrane zagadnienia, Wydawnictwo Instytutu Ekspertyz Sądowych, Kraków 2008.
4. Richard Brereton, Chemometrics: Data analysis for the laboratory and chemical plant, Wiley 2003.

5. James N. Miller, Jane C. Miller, *Statistics and chemometrics for analytical chemistry*, Prentice Hall 2000.
6. Kenneth R. Beebe, Randy J. Pell, M. Beth Seasholtz, *Chemometrics: a practical guide*, John Wiley & Sons, New York, 1998.