

1 Techniki wielokryterialnego podejmowania decyzji jako narzędzia wspierające etap 2 przygotowania próbek do analizy

3 Marta Bystrzanowska, Marek Tobiszewski

4 Katedra Chemii Analitycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska,
5

6 Wstęp

7 Typowa procedura analityczna uwzględnia kilka podstawowych etapów, takich jak:
8 pobranie próbki, jej przygotowanie do analizy (techniki wzbogacania, izolacji, oczyszczania),
9 rozdzielanie składników (techniki chromatograficzne, elektroforetyczne, itd.), analiza końcowa
10 (techniki spektrometrii mas, atomowej spektrometrii absorpcyjnej/emisyjnej, spektrofotometrii
11 UV-VIS, itd.) oraz interpretacja uzyskanych wyników. Poszczególne etapy procedur
12 analitycznych przedstawiono schematycznie na Rysunku 1.



13
14

Rys. 1. Ogólny schemat procedur analitycznych

15 Na szczególną uwagę zasługuje etap przygotowania próbek do analizy, gdyż często
16 zajmuje najwięcej czasu, powstają tu liczne błędy, co znacząco wpływa na jakość oznaczeń.
17 Ponadto na tym etapie zużywana jest spora ilość rozpuszczalników i odczynników
18 chemicznych, co może przyczyniać się do powstawania zanieczyszczeń.

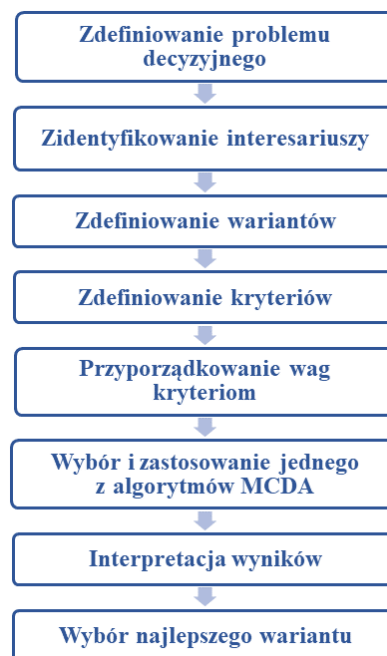
19 Dobór optymalnych warunków na etapie przygotowania próbek do analizy

20 Jednymi z najistotniejszych dylematów decyzyjnych chemików-analityków są wybór
21 odpowiednich technik przygotowania próbek do analizy, procedur analitycznych, czy
22 warunków ich prowadzenia, a także dobór odczynników chemicznych, w tym
23 rozpuszczalników. Większość z wymienionych elementów istotna jest w aspekcie
24 metrologicznym, jednakże poszukując rozwiązań optymalnych, wartymi uwagi są także
25 kwestie środowiskowe i ekonomiczne (ostatnie szczególnie przy rutynowych procedurach

26 oznaczeń). W temacie środowiska ważną rolę pełni zielona chemia, która może dostarczyć
27 wytycznych do opracowywania bardziej prośrodowiskowych procedur analitycznych.

28 Techniki wielokryterialnego podejmowania decyzji

29 Współczesne techniki analizy wielokryterialnej w podejmowaniu decyzji (*ang. MCDA*
30 – *Multi-Criteria Decision Analysis*), to metody bazujące na algorytmach matematycznych,
31 gdzie problem decyzyjny, jak również wynik analizy przedstawiane są w sposób numeryczny.
32 Warianty szeregowane są od najlepszego do najgorszego zgodnie do zadanych warunków
33 analizy, co pozwala w łatwy sposób dokonać wyboru najlepszego rozwiązania oraz ocenić
34 pozostałe. Zastosowanie technik analizy wielokryterialnej, bez względu na wybrany algorytm,
35 można opisać schematycznie, z uwzględnieniem kilku podstawowych kroków (Rysunek 2).



36
37 Rys. 2. Ogólny schemat postępowania przy wykorzystaniu technik analizy wielokryterialnej

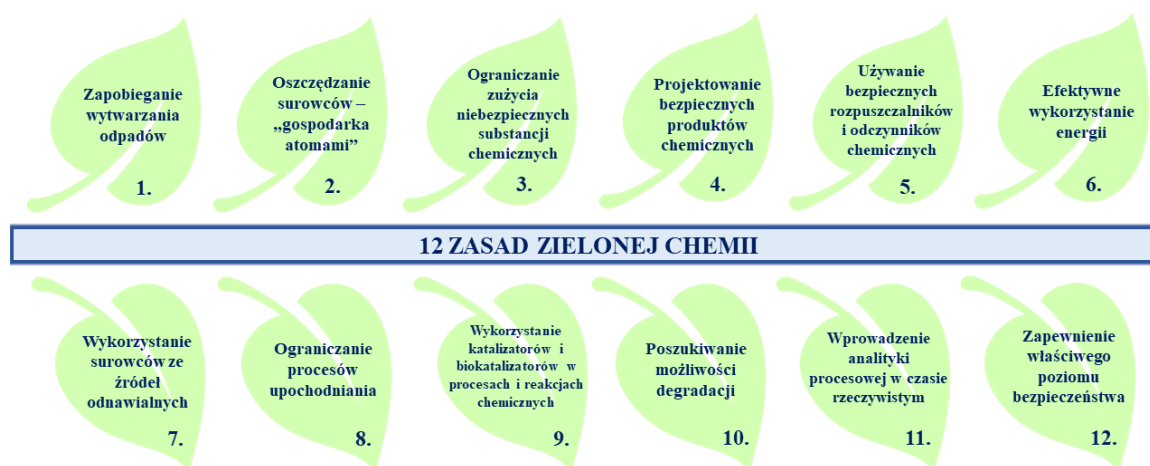
38 Pierwszym krokiem jest zdefiniowanie, co stanowi problem decyzyjny w danym
39 przypadku wraz z określeniem celu analizy. Kolejno należy zidentyfikować grupę
40 interesariuszy biorących udział w procesie decyzyjnym. Może być to jedna osoba, bądź też cała
41 grupa lub grupy osób. Następnie wymagane jest wskazanie wariantów będących przedmiotem
42 rozważań, czyli możliwych rozwiązań, spośród których należy wybrać najbardziej korzystne.
43 Konieczne jest także zdefiniowanie zestawu kryteriów, czyli parametrów/wskaźników
44 opisujących dostępne warianty. Jedną z najważniejszych części całego procesu jest
45 przydzielenie wag kryteriom, inaczej procentowe określenie wpływu danego elementu na
46 główny cel procesu decyzyjnego. Następnie należy wybrać i zastosować jeden z algorytmów

47 MCDA. Ostatnim krokiem jest interpretacja otrzymanych wyników, które prowadzą do
48 ostatecznej decyzji - wyboru odpowiedniego wariantu na podstawie otrzymanego szeregowania
49 dostępnych opcji, poddanych analizie. Istotnymi zaletami tych metod jest możliwość dokonania
50 oceny z uwzględnieniem różnych punktów widzenia (tzw. scenariuszy). Kierując się koncepcją
51 zrównoważonego rozwoju, najlepsze rozwiązanie powinno charakteryzować się stanem
52 zbilansowania kryteriów środowiskowych, metrologicznych i ekonomicznych.

53 Metody MCDA umożliwiają kompleksową ocenę, a nie tylko jednowymiarową, która
54 zwykle nie pozwala na rzeczywisty opis problemu. Ponadto wyróżnia je sposobność analizy
55 mimo obecności sprzecznych względem siebie kryteriów, a także możliwość nadania stopnia
56 istotności danym kryteriom oceny (poprzez przydzielenie im odpowiednich wag).
57 Przykładowo, szukając najbardziej prośrodowiskowej procedury analitycznej, kryteriom
58 środowiskowym należy przydzielić większe wagi niż pozostałym kryteriom. Dzięki wielu
59 zaletom technik MCDA, zauważalne jest rosnące zainteresowanie ich stosowania w naukach
60 chemicznych, w tym chemii analitycznej. Szczególnie w aspektach koncepcji zielonej chemii,
61 która jest zagadnieniem zdecydowanie wieloaspektowym.

62 Techniki wielokryterialnego podejmowania decyzji jako narzędzia wspomagające etap 63 przygotowania próbek do analizy

64 Skrócenie czasu przygotowania próbki, zwiększenie selektywności izolacji analitów,
65 poprawa charakterystyki oznaczeń analitycznych to główne cechy jakie powinien spełniać etap
66 przygotowania próbki. Jednakże niezwykle ważne jest także uwzględnienie wymagań zielonej
67 chemii analitycznej, głównie w zakresie wyeliminowania lub zmniejszenia zużycia
68 odczynników chemicznych, w tym rozpuszczalników. Zagadnienia związane z tą koncepcją
69 przedstawiono na Rysunku 3.



71

Rys. 3. Zasady Zielonej Chemii – przegląd idei koncepcji

72 Jednym z rozwiązań jest eliminacja rozpuszczalników, co wdrażane jest przez
73 zastosowanie bezrozpuszczalnikowych technik ekstrakcyjnych. Niestety nie zawsze jest to
74 możliwe, stąd prowadzone są badania nad opracowywaniem technik zużywających mniejsze
75 ilości rozpuszczalników. Ograniczenie ich ilości jest często wdrażane poprzez miniaturyzację
76 procesów, szczególnie w połączeniu z ich automatyzacją. Natomiast drugim zadaniem jest
77 dążenie do wprowadzania do praktyki analitycznej zamienników o bardziej prośrodowiskowym
78 charakterze. Alternatywą dla powszechnie stosowanych rozpuszczalników organicznych
79 (niekiedy powodujących problemy środowiskowe i zdrowotne z racji m. in. lotności,
80 łatwopalności, toksyczności) są tzw. zielone rozpuszczalniki. Są to substancje chemiczne
81 charakteryzujące się m. in. niewielką toksycznością wobec człowieka oraz innych organizmów,
82 produkcją w sposób możliwie obojętny wobec środowiska, łatwością zagospodarowania lub
83 cyrkulacji po zastosowaniu, pochodzeniem ze źródeł odnawialnych, łatwością ulegania
84 procesom degradacji (w przypadku emisji do środowiska), czy bezpieczeństwem w trakcie
85 stosowania. Biorąc powyższe pod uwagę, najlepszym wyborem wydaje się być woda –
86 rozpuszczalnik tani, bezpieczny, nietoksyczny, niepalny i łatwo dostępny. Niestety możliwość
87 jej stosowania na etapie przygotowania próbek jest ograniczona dlatego, że wiele z
88 oznaczanych związków ma hydrofobowy charakter, a analizowane próbki to właśnie próbki o
89 matrycy wodnej. Stąd poszukuje się nowych mediów reakcyjnych przyjaznych dla środowiska,
90 takich jak płyny w stanie nadkrytycznym, ciecz jonowe, czy rozpuszczalniki głęboko
91 eutektyczne. Jednakże należy być bardzo ostrożnym przypisując cieczom jonowym miano
92 zielonych rozpuszczalników, istnieją bowiem doniesienia, iż mogą być toksyczne. Problem
93 stanowią także braki danych w opisach właściwości tych związków, przez co określenie ich
94 charakteru zieloności jest obarczone większą niepewnością. Zatem zastosowanie danego
95 rozpuszczalnika wymaga indywidualnej analizy uciążliwości środowiskowej.

96 Powyżej poruszone zagadnienia nie wyczerpują tematu, jednakże poruszają
97 najważniejsze aspekty elementów istotnych na etapie przygotowania próbek do analizy,
98 mogących stanowić główny cel procesu decyzyjnego związanego z projektowaniem
99 optymalnych procedur analitycznych. Złożoność procedur analitycznych oraz konieczność
100 jednoczesnego uwzględnienia ogromnej ilości kryteriów i wariantów czyni pracę analityka
101 niezwykle trudną. Pomocą może być zastosowanie technik MCDA, które pozwalają wskazać
102 najkorzystniejszy wariant spośród zebranych, zgodnie z określonymi warunkami analizy
103 uwzględniając zarówno aspekty metrologiczne, jak również środowiskowe, czy ekonomiczne.



104 Zastosowanie technik MCDA – studium przypadku

105 Jak wspomniano powyżej, dobór procedur analitycznych jest niezwykle trudnym
106 zadaniem z powodu złożoności problemów analitycznych. Rozwiązaniem może być
107 wspomaganie procesu decyzyjnego za pomocą narzędzi analizy wielokryterialnej.
108 Zastosowanie omówiono na przykładzie wyboru najkorzystniejszej, z punktu widzenia zielonej
109 chemii analitycznej, procedury analitycznej do oznaczenia dichlorodifenylotrichloroetanu
110 (DDT) w próbkach miodu.

111 W technikach MCDA, wariantami nazywamy analizowane, możliwe rozwiązania
112 spośród których wybierane jest to najbardziej korzystne, względem zadanych kryteriów
113 analizy. W omawianym przypadku, warianty stanowią procedury analityczne pozwalające
114 oznaczyć DDT w próbkach miodu. Wszystkie opierają się na zastosowaniu chromatografii
115 gazowej. Różnice występują w sposobie oznaczenia końcowego oraz przygotowania próbki,
116 poprzez przeprowadzenie wybranej techniki ekstrakcyjnej, m.in.: SPE, LLE, SPME,
117 QuEChERS, itd. Ponadto ekstrakcje różnią się stosowanymi rozpuszczalnikami lub
118 mieszaninami rozpuszczalników i ich objętościami. Do oceny wybrano 9 procedur
119 analitycznych bazujących na zastosowaniu różnych technik, zebranych na podstawie przeglądu
120 literaturowego. Możliwe rozwiązania przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Zestawienie analizowanych procedur analitycznych do oznaczania DDT w próbkach miodów

Lp.	Matryca	Nazwa procedury analitycznej (skrót)
1	Miód (regiony całego świata)	Chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas z pułapką jonową, poprzedzona przyspieszoną ekstrakcją za pomocą rozpuszczalnika (ASE-GC-ITMS)
2	Miód (Polska)	Chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas poprzedzona dyspersyjną mikroekstrakcją typu ciec-z-ciecz (DLLME-GC-MS)
3	Miód wielokwiatowy, z kwiatu pomarańczy i eukaliptusowy	Chromatografia gazowa z mikro detekcją wychwytu elektronów poprzedzona ekstrakcją do pojedynczej kropli umieszczonej w fazie nadpowierzchniowej (HS-SDME-GC- μ ECD)
4	Miód (Włochy)	Chromatografia gazowa sprzężona z tandemową spektrometrią mas poprzedzona ekstrakcją do fazy stałej (SPE-GC-MS/MS)
5	Miód (Meksyk)	Chromatografia gazowa z detekcją wychwytu elektronów poprzedzona ekstrakcją typu QuEChERS (QuEChERS-d-SPE-GC-ECD)
6	Miód z pasiek (Francja)	Chromatografia gazowa z analizą czasu przelotu, poprzedzona ekstrakcją typu QuEChERS (QuEChERS-GC-ToF)

7	Miód rozmarynowy, wrzosowy i z kwiatów pomarańczy z lokalnych supermarketów	Chromatografia gazowa sprzężona z detekcją emisji atomowej poprzedzona mikroekstrakcją do fazy stacjonarnej (SPME-GC-AED)
8	Miód kwiatowy (Iran)	Chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas poprzedzona mikroekstrakcją poprzez emulgację wspomaganą ultradźwiękami (USAEME-GC-MS)
9	Miód (Portugalia, Hiszpania)	Chromatografia gazowa z detekcją wychwytu elektronów poprzedzona ekstrakcją typu ciecz-ciecz (LLE-GC-ECD)

121 W technikach MCDA kryteriami nazywane są parametry lub wskaźniki, które
122 umożliwiają opis dostępnych wariantów. Celem nadrzędnym każdej procedury analitycznej jest
123 otrzymanie miarodajnego wyniku. Parametrem opisującym aspekty metrologiczne była granica
124 wykrywalności. Ze względu na główny cel analizy pozostałe parametry odnosiły się do
125 oddziaływania na środowisko: całkowity czas potrzebny na wykonanie analizy, liczba kroków
126 proceduralnych (wpływa na czas analizy, zużycie energii i odczynników), ilość próbek
127 potrzebnej do wykonania analizy, parametry dotyczące uciążliwości środowiskowej
128 stosowanych rozpuszczalników i odczynników. Wartości dla dwóch ostatnich kryteriów
129 wyznaczono obliczeniowo, w przypadku odczynników chemicznych zaprezentowano
130 podejście podobne do Analitycznej Eko-Skali uwzględniając charakter odczynników (na
131 podstawie piktogramów oraz sformułowań ostrzegawczych: niebezpieczeństwo/ostrzeżenie) i
132 ich ilość (punkty karne przydzielane zależnie od objętości odczynników). Wartość uciążliwości
133 środowiskowej dla rozpuszczalników obliczono jako iloczyn ich objętości i współczynnika
134 obliczanego na podstawie toksyczności drogą doustną oraz oddechową, rakotwórczości,
135 toksyczności ostrej i przewlekłej w środowisku wodnym, biodegradowalności, czasu hydrolizy,
136 współczynnika bioakumulacji oraz lotności.

137 Dla omawianego studium przypadku wybrano algorytm TOPSIS (ang. *Technique for*
138 *Order of Preference by Similarity to Ideal Solution*), którego celem jest szeregowanie
139 dostępnych wariantów i wybór najlepszej opcji spośród wszystkich analizowanych. Ten model
140 umożliwia znalezienie zwycięzcy poprzez wybór wariantu, który charakteryzuje się najbliższą
141 odległością od rozwiązania idealnego pozytywnego i jednocześnie najdalszą odległością od
142 rozwiązania idealnego negatywnego. Dane wejściowe do analizy stanowi macierz składająca
143 się z n wariantów, które są opisane przez m kryteriów (patrz Tabela 2). Analizę z
144 wykorzystaniem algorytmu TOPSIS można przeprowadzić za pomocą arkuszy kalkulacyjnych,
145 np. w programie Microsoft Excel, bądź też z wykorzystaniem dostępnych komercyjnie
146 programów.



147 Ważnym etapem w procedurze MCDA jest określenie funkcji preferencji oraz
 148 przydzielanie wag poszczególnym kryteriom, ściśle skorelowane z celem analizy. Zależność
 149 dla wszystkich kryteriów określono jako „im mniejsza wartość tym lepiej”. Mimo, iż głównym
 150 celem była ocena z punktu widzenia środowiska, jednakże niska granica wykrywalności jest
 151 równie istotna. Zdecydowano się wszystkim kryteriom przydzielić równe wagi.

152 Wszystkie wartości danych zaczerpnięto bezpośrednio lub pośrednio (obliczenia dla
 153 odczynników chemicznych) z prac oryginalnych dostępnych w literaturze. Przygotowany do
 154 analizy zestaw danych przedstawiono w Tabeli 2, celem pokazania jak trudnym zadaniem jest
 155 wskazanie najlepszego wariantu bez narzędzi wspomagających, mimo iż zaprezentowany
 156 przykład zawiera umiarkowaną liczbę elementów. Dla większej przejrzystości wartości
 157 minimalne i maksymalne oznaczono odpowiednio kolorem zielonym i czerwonym.

Tabela 2. Zestaw danych do analizy dot. oznaczania DDT w próbkach miodów

Lp.	Akronim procedury analitycznej	LOD [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	Ilość próbki [g]	Czas analizy [min]	Wynik dla rozpuszczalników	Wynik dla innych odczynników chemicznych	Ilość etapów w procedurze
1	ASE-GC-ITMS	0,01	20	71	1968	0	6
2	DLLME-GC-MS	4	0,5	28	11,5	0	3
3	HS-SDME-GC- μ ECD	0,07	2	97	0,138	0	4
4	SPE-GC-MS/MS	0,94	10	113	1445	0	7
5	QuEChERS-d-SPE-GC-ECD	1,174	5	25	268	0	4
6	QuEChERS-GC-ToF	21,9	5	36	275	4	5
7	SPME-GC-AED	10	1,5	44	0	0	3
8	USAEME-GC-MS	0,06	20	63	1,79	0	3
9	LLE-GC-ECD	10	5	55	365	0	5

158 Wynik analizy z wykorzystaniem algorytmu TOPSIS opisywany jest przez tzw. wartość
 159 podobieństwa do rozwiązania idealnego, która obliczana jest dla każdego z wariantów
 160 poddanego analizie i szeregowana malejąco. Uzyskane wyniki dla opisywanego studium
 161 przypadku przedstawiono w Tabeli 3.

Tabela 3. Wyniki analizy z wykorzystaniem algorytmu TOPSIS

Miejsce w szeregu	Warianty – procedury analityczne	Podobieństwo do rozwiązania idealnego
I	DLLME-GC-MS	0,916
II	QuEChERS-d-SPE-GC-ECD	0,890

III	HS-SDME-GC- μ ECD	0,814
IV	SPME-GC-AED	0,797
V	LLE-GC-ECD	0,745
VI	USAEME-GC-MS	0,706
VII	SPE-GC-MS/MS	0,613
VIII	ASE-GC-ITMS	0,556
IX	QuEChERS-GC-ToF	0,413

162 Najlepszą procedurą analityczną służącą do oznaczania DDT w próbkach miodu
163 okazała się być DLLME-GC-MS. Do przeprowadzenia procedury analitycznej wystarczą tylko
164 3 etapy, a także względnie mała objętość próbki. Ponadto nie są używane żadne odczynniki
165 chemiczne, jedynie niewielkie ilości rozpuszczalników. Kolejne miejsca zajmowane są przez
166 procedury, które bazują na zastosowaniu detekcji wychwytu elektronów. Procedury na drugim
167 i trzecim miejscu w szeregu wykorzystują niewielkie objętości rozpuszczalników, które można
168 klasyfikować jako zielone. Zwykle ekstrakcja w układzie ciecz-ciecz uważana jest za
169 niekorzystną względem kryteriów środowiskowych, jednakże w przypadku procedury LLE-
170 GC-ECD stosowane są niewielkie objętości octanu etylu, który jest przykładem
171 rozpuszczalnika organicznego zaliczanego do tzw. zielonych rozpuszczalników. Wartości
172 pozostałych kryteriów znajdują się w okolicy połowy zakresu między najlepszą a najgorszą
173 wartością w obrębie danego kryterium, dlatego też wariant ten finalnie zajmuje miejsce blisko
174 środka szeregu (piąte miejsce). Procedury takie jak SPE-GC-MS/MS, ASE-GC-ITMS i
175 QuEChERS-GC-ToF uzyskały dużo niższe wartości podobieństwa do rozwiązania idealnego,
176 zajmując 3 ostatnie pozycje, będąc najmniej pożądanymi procedurami. Ostatnia procedura,
177 QuEChERS-GC-ToF, bazuje na użyciu odczynnika, klasyfikowanego jako toksyczny i
178 szkodliwy dla środowiska, oraz charakteryzuje się najgorszymi parametrami metrologicznymi
179 spośród ocenianych.

180 **Korzyści wynikające ze stosowania technik MCDA - podsumowanie**

181 Wybór najkorzystniejszego rozwiązania z wykorzystaniem technik MCDA ma
182 interdyscyplinarny charakter – uwzględnia wiedzę z nauk chemicznych, przyrodniczych jak i
183 nauk o zarządzaniu. Zastosowanie technik MCDA może stanowić nieocenioną pomoc w
184 poszukiwaniu rozwiązań optymalnych na każdym z etapów procedury analitycznej, a
185 zwłaszcza na etapie przygotowania próbek do analizy, gdzie wariantowaniu może podlegać
186 wybór technik, odczynników chemicznych, w tym rozpuszczalników, a także dobór
187 optymalnych warunków prowadzenia danych procesów, m. in. temperatury, ciśnienia. Taka
188 strategia umożliwia wstępny wybór elementów, jednocześnie minimalizując zużycie



189 odczynników chemicznych, oszczędzając czas i pracę, a także zmniejszając narażenie
190 analityków. Korzyści wynikające z zastosowania technik MCDA na etapie przygotowania
191 próbek do analizy przedstawiono na Rysunku 4.



192
193 Rys. 4. Korzyści związane ze stosowaniem technik MCDA jako narzędzi wspomagających
194 etap przygotowania próbek do analizy