



MINISTERSTWO EDUKACJI
NARODOWEJ



Honorata Życka

**Kontrola analityczna procesów wytwarzania półproduktów
oraz produktów organicznych i nieorganicznych
311[31].Z3.03**

Poradnik dla ucznia

Wydawca
Instytut Technologii Eksploatacji – Państwowy Instytut Badawczy
Radom 2006

Recenzenci:

mgr inż. Tomasz Surma

dr hab. inż. Jan Surygała

Opracowanie redakcyjne:

mgr inż. Małgorzata Urbanowicz

Konsultacja:

dr inż. Bożena Zając

Korekta:

Poradnik stanowi obudowę dydaktyczną programu jednostki modułowej 311[31].Z3.03 „Kontrola analityczna procesów wytwarzania półproduktów oraz produktów organicznych i nieorganicznych” zawartego w modułowym programie nauczania dla zawodu technik technologii chemicznej.

Wydawca

Instytut Technologii Eksploatacji – Państwowy Instytut Badawczy, Radom 2006

SPIS TREŚCI

1. Wprowadzenie	3
2. Wymagania wstępne	5
3. Cele kształcenia	6
4. Materiał nauczania	7
4.1. Analiza przemysłowa	7
4.1.1. Materiał nauczania	7
4.1.2. Pytania sprawdzające	15
4.1.3. Ćwiczenia	15
4.1.4. Sprawdzian postępów	16
4.2. Pobieranie, przygotowywanie i przechowywanie próbek	17
4.2.1. Materiał nauczania	17
4.2.2. Pytania sprawdzające	22
4.2.3. Ćwiczenia	23
4.2.4. Sprawdzian postępów	25
4.3. Kontrola surowców, półproduktów i produktów	26
4.3.1. Materiał nauczania	26
4.3.2. Pytania sprawdzające	34
4.3.3. Ćwiczenia	34
4.3.4. Sprawdzian postępów	40
5. Sprawdzian osiągnięć	41
6. Literatura	48

1. WPROWADZENIE

Poradnik będzie Ci pomocny w przyswajaniu wiedzy o kontroli analitycznej procesów wytwarzania półproduktów oraz produktów zakładów przemysłu chemicznego.

W poradniku zamieszczono:

- wymagania wstępne, czyli wykaz niezbędnych umiejętności i wiedzy, które powinieneś mieć opanowane, aby przystąpić do realizacji tej jednostki modułowej,
- cele kształcenia tej jednostki modułowej, czyli wykaz umiejętności i wiedzy, które powinieneś ukształtować po zapoznaniu się z zamieszczonym w tym poradniku materiałem,
- materiał nauczania (rozdział 4), który umożliwi Ci samodzielne przygotowanie się do wykonania ćwiczeń i zaliczenia sprawdzianów.

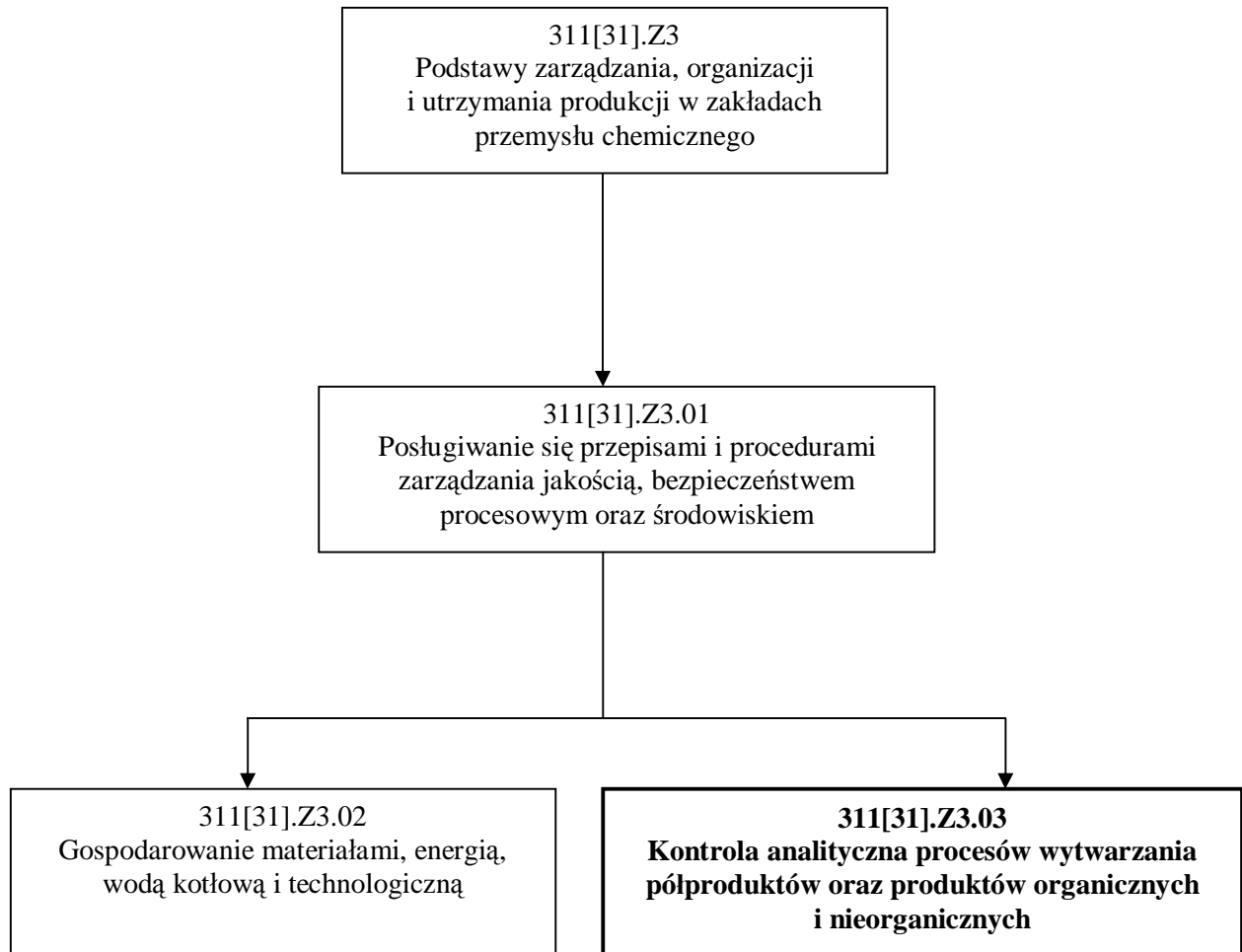
W rozdziale tym zamieszczono również:

- pytania sprawdzające, które pomogą Ci, ustalić czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń,
- opis ćwiczeń wraz z wykazem materiałów potrzebnych do ich realizacji. Wykonanie zaproponowanych ćwiczeń pomoże Ci ukształtować umiejętności praktyczne,
- sprawdzian postępów, czyli zestaw pytań sprawdzających, który pomoże Ci ustalić, które z zamieszczonych w materiale nauczania treści musisz jeszcze raz powtórzyć,
- sprawdzian osiągnięć, który pomoże sprawdzić osiągnięcie przez Ciebie celów kształcenia,
- literaturę, dzięki której możesz poszerzyć swoją wiedzę.

Jeżeli będziesz mieć trudności ze zrozumieniem tematu lub ćwiczenia, to poproś nauczyciela o wyjaśnienie i ewentualne sprawdzenie, czy dobrze wykonujesz daną czynność.

Bezpieczeństwo i higiena pracy

W pracy musisz przestrzegać regulaminu pracowni, przepisów bhp i higieny pracy oraz instrukcji przeciwpożarowych. Szczególną uwagę musisz zwrócić na zasady bhp w czasie wykonywania ćwiczeń laboratoryjnych. W czasie przygotowywania stanowiska pracy zwróć uwagę na zasady ergonomii.



Schemat układu jednostek modułowych

2. WYMAGANIA WSTĘPNE

Przystępując do realizacji programu jednostki modułowej, powinieneś umieć:

- korzystać z różnych źródeł informacji,
- stosować przepisy bhp obowiązujące w laboratorium chemicznym,
- zorganizować stanowisko pracy zgodnie z wymogami ergonomii,
- nazywać związki chemiczne na podstawie ich wzoru sumarycznego,
- pisać równania reakcji chemicznych,
- posługiwać się podstawowym sprzętem laboratoryjnym,
- stosować typowe metody analityczne w procesach badawczych,
- czytać schematy procesów technologicznych.

3. CELE KSZTAŁCENIA

W wyniku realizacji programu jednostki modułowej, powinieneś umieć:

- scharakteryzować typy analiz przemysłowych,
- rozpoznać na uproszczonych schematach punkty pobierania próbek do analiz procesowych,
- dobrać przyrządy do pobierania próbek,
- pobrać próbki do analiz procesowych,
- zorganizować stanowiska pracy analitycznej,
- określić znaczenie kontroli surowców, półproduktów i produktów przemysłu chemicznego
- wykonać analizy surowców, materiałów pomocniczych, półproduktów i produktów przemysłu nieorganicznego i organicznego,
- podać przykłady automatyzacji w kontroli analitycznej,
- ocenić jakość surowców, materiałów pomocniczych, półproduktów i produktów przemysłu nieorganicznego i organicznego,
- udokumentować przebieg i wyniki kontroli analitycznej procesów,
- zastosować zasady bhp, ochrony ppoż. oraz ochrony środowiska obowiązujące na stanowiskach pracy.

4. MATERIAŁ NAUCZANIA

4.1. Analiza przemysłowa

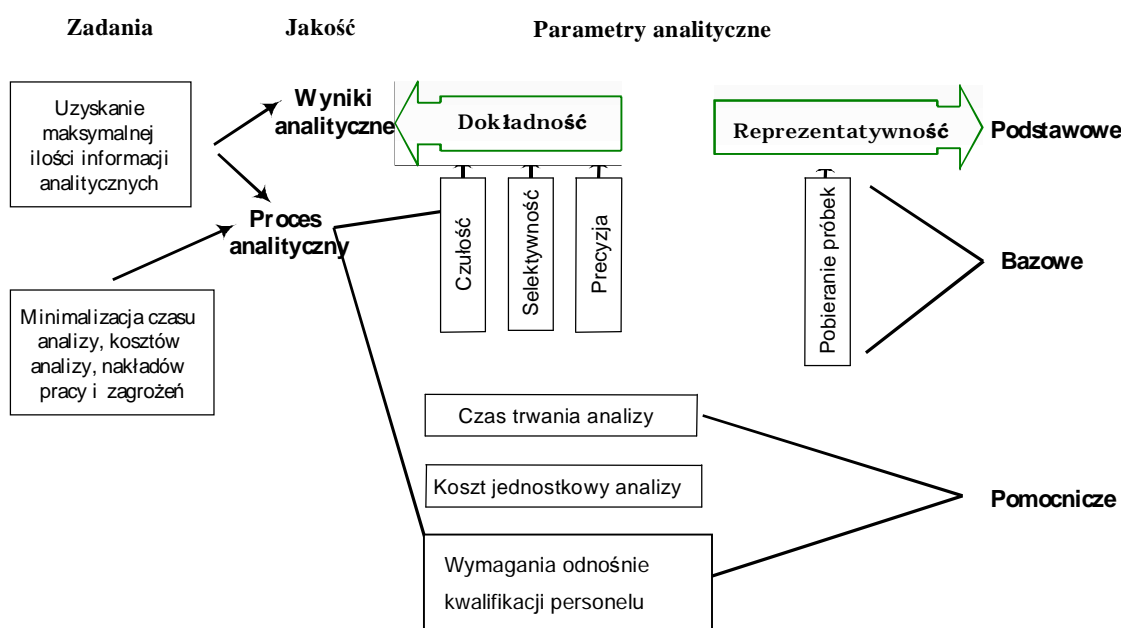
4.1.1. Materiał nauczania

Analiza przemysłowa (techniczna), wykorzystuje wszystkie znane metody analityczne, a rodzaj wykonanych oznaczeń i ich dokładność wynikają z zapotrzebowania użytkowników.

Daną substancję można oznaczać różnymi metodami. Przy wyborze metody decydującą rolę odgrywa czas (zwłaszcza przy pomiarach zmian składu reagentów przebiegającego procesu). Należy uwzględnić nie tylko szybkość zmian zachodzących w badanym procesie, ale również czas potrzebny na uzyskanie wyniku pomiaru, włączając w to czas pobrania próbki – jeśli nie jest to pomiar ciągły jej wykonania, czas przygotowania próbki do pomiaru.

W przypadku analizy przemysłowej substratów i produktów stosowane metody powinny być jednakowe dla laboratorium producenta i odbiorcy, aby móc porównać wyniki badań. Dlatego metody te ujęto w tzw. normach. Ustalają one szczegółowo przepis wykonania oznaczenia określonego składnika w danym materiale.

Głównym zadaniem analizy przemysłowej, obok kontroli jakości surowców i produktów, jest kontrolowanie zmian składu chemicznego reagentów, co świadczy o prawidłowym lub wadliwym przebiegu procesu technologicznego. Pomiary tego typu mają sens tylko wówczas, gdy wykonywane są na tyle szybko, aby uzyskaną informację można było wykorzystać do ewentualnej poprawy przebiegu procesu technologicznego.



Zadania analityki oraz ich zależność od jakości procesu analitycznego i parametrów analitycznych

Rys. 1. Zadania współczesnej analityki i jej zależności [8]

Wyniki analizy próbki odpowiadają prawdziwej zawartości oznaczonego składnika tylko w pewnym przybliżeniu. Oczywiście, należy dążyć do opracowania i stosowania takich metod, aby błąd analizy był możliwie najmniejszy, a wyniki najbardziej zbliżone do zawartości rzeczywistej. Wprowadzono wiele pojęć stanowiących kryteria oceny badanej substancji: dokładność, precyzja, wykrywalność, oznaczalność, czułość.

Dokładność i precyzja. W celu określenia dokładności i precyzji metody można rozpatrzyć wyniki uzyskane przy zastosowaniu czterech metod analitycznych, za pomocą których wykonano wielokrotne oznaczenie tego samego składnika w tej samej próbce jakiegoś materiału. Metoda dokładna jest to taka metoda, która daje wyniki bliskie wartości prawdziwej. Wielkość rozrzutu wyników charakteryzuje precyzja. Metodę, której poszczególne wyniki mało się różnią od siebie, określamy jako metodę o dużej precyzji. Dokładność i precyzja nie zawsze idą z sobą w parze.

Czułość metody. Z pojęciem dokładności i precyzji jest związane pojęcie czułości metody. Czułości metody nazywa się najmniejszą różnicę w wynikach, jaką można określić za pomocą danej metody. Jest to, zatem wielkość związana przede wszystkim z przyrządem pomiarowym, z którego odczytuje się wynik pomiaru. Zależność dokładności wyniku od czułości pomiaru występuje wyraźnie dla wszystkich metod, w których otrzymuje się krzywą analityczną wzorcową, obrazującą zależność pomiędzy wielkością mierzoną a stężeniem. Otrzymuje się na wykresie prostą o różnym kącie nachylenia do podstawy. Najlepiej jest, jeśli prosta jest nachylona pod kątem 45 stopni, wtedy mamy największą czułość.

Wykrywalność i oznaczalność. Wykrywalność dotyczy najmniejszego stężenia granicznego lub ilości wykrywanego składnika, jakie można jeszcze wykryć, stosując daną metodę. Oznaczalność określa najmniejsze stężenie składnika możliwe do oznaczenia daną metodą. Pojęcia wykrywalności i oznaczalności nie są z sobą ilościowo ściśle związane. Zależy to od metody, a nawet od indywidualnego przypadku. Zwykle wykrywalność jest liczbowo 2–3 razy mniejsza od oznaczalności. Wynika to stąd, że pierwsza zauważalna zmiana wielkości obserwowanej lub mierzonej jest wystarczająca do stwierdzenia obecności wykrywanej substancji, lecz jeszcze zbyt mała, aby można ją było dokładnie zmierzyć.

Błędy w analizie. Otrzymany w rezultacie przeprowadzonej analizy wynik różni się zwykle od prawdziwej zawartości oznaczanego składnika o wielkości zwaną błędem wyniku. Przyczyny błędów mogą być rozmaite i wynikają z niecałkowitego przebiegu reakcji, będącej podstawą przepisu analitycznego, z obecności innych składników roztworu, które mogą również reagować z zastosowanym odczynnikiem, ze strat oznaczonego składnika w toku jest wydzielania, z niedokładności stosowanego przyrządu pomiarowego, niedokładność stosowania przepisu analitycznego przez, wykonujące analizę itp. Błędy, różniące otrzymane wartości od rzeczywistych, dzielą się na dwie grupy: przypadkowe i systematyczne.

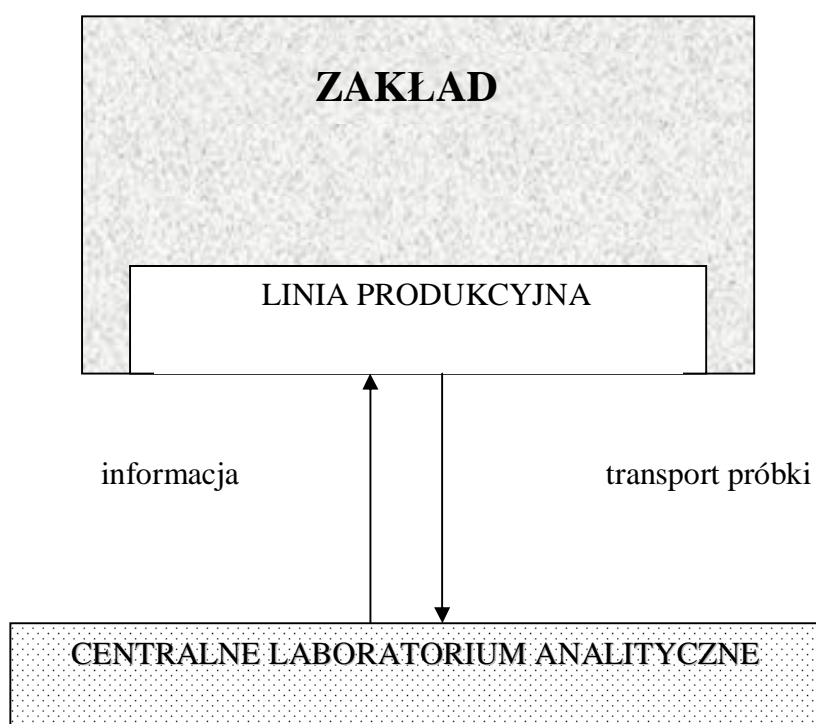
Współczesna analiza chemiczna procesowa bada zmiany składu chemicznego w czasie. Definicja ta odnosi się nie tylko do analizy przemysłowej, ale bada procesy zachodzące w środowisku naturalnym, powodujące zmiany składu chemicznego badanego obiektu: wód, powietrza, ścieków. W procesach przemysłowych konieczny jest system sprzężenia zwrotnego, który na podstawie pomiaru w czasie rzeczywistym umożliwia automatyczną reakcję korygującą zaistniałą nieprawidłową sytuację. Aby analiza procesowa spełniała postawione przed nią wymagania, szybkość zmian w układzie badawczym musi być mniejsza od szybkości dostarczania informacji analitycznej.

Ze względu na realną możliwość sterowania procesem produkcyjnym systemy analizy chemicznej stosowane w analizie przemysłowej podzielono na:

System off-line – pomiar poza linią produkcyjną

Polega on na pobieraniu próbki indywidualnej z ciągu technologicznego i transportowaniu jej do centralnego laboratorium, w którym wykonuje się analizę. Wyniki analizy przekazuje się do produkcji. W systemie tym występuje opóźnienie czasowe, co uniemożliwia wykorzystanie go do sprawdzania przebiegu procesu produkcji na bieżąco. System ten może być stosowany jedynie do sprawdzenia, czy gotowe produkty spełniają stawiana im wymagania, ewentualnie czy proces produkcyjny nie był zakłócony. Zaletą tego systemu jest racjonalne wykorzystanie aparatury w centralnym laboratorium obsługiwanym przez fachowców, która może być wykorzystywana w nowo opracowanych procedurach analitycznych.

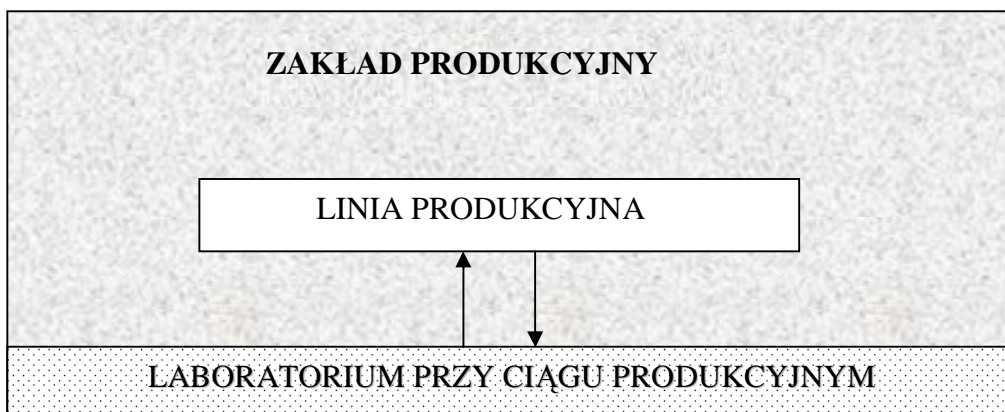
System w bardzo szerokim zakresie był stosowany w początkowym okresie przemysłowego wykorzystania analizy chemicznej.



Rys. 2. Schemat analizy przemysłowej typu off-line [2]

System at-line – pomiar obok linii produkcyjnej

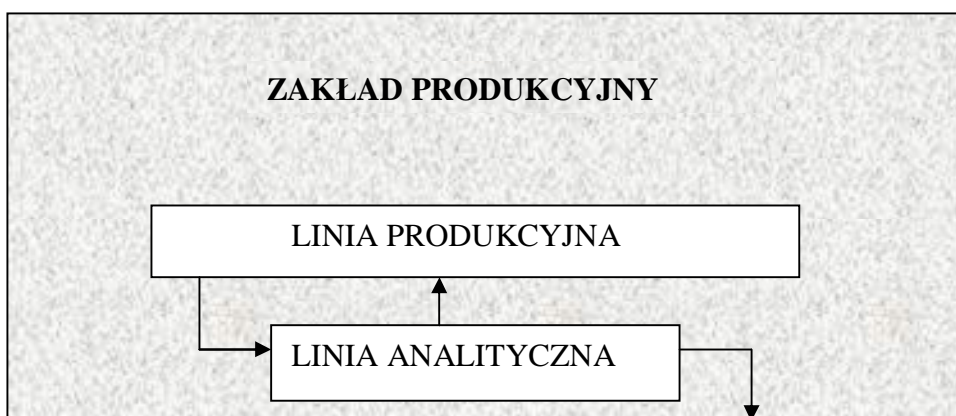
Polega on na pobieraniu próbki indywidualnej z ciągu technologicznego i analizowaniu bezpośrednio w miejscu ich pobrania. Stosowane metody analizy w systemie at-line są zbliżone do metod stosowanych przez centralne laboratorium, czasami używa się przyrządów wyspecjalizowanych w określonym typie oznaczeń. Są to urządzenia wyspecjalizowane. Ulegają one szybszemu zużyciu ze względu na trudniejsze warunki pracy (złe zabezpieczenie przed szkodliwymi wpływami zewnętrznymi). Zaletą systemu at-line w odniesieniu off-line jest skrócenie czasu od pobrania próbki do otrzymania wyniku. Daje to większe możliwości kontroli procesu produkcyjnego.



Rys. 3. Schemat analizy przemysłowej typu at-line [2]

System on-line – pomiar w linii produkcyjnej

W systemie tym pobieranie próbek następuje w sposób ciągły bez interwencji analityka, a dalsze etapy procesu analitycznego prowadzone w osobnym ciągu analitycznym są przynajmniej częściowo zautomatyzowane. System ten pozwala na szybką korekcję składu mieszaniny reakcyjnej w ciągu technologicznym. Wprowadzenie tego systemu spowodowało konieczność opracowania nowych systemów analizy przepływowej oraz opracowania nowych metod analitycznych pozwalających na szybkie uzyskiwanie wyników analizy. Zastosowanie chromatografii do rozdzielania składników próbki i wyodrębnienie analitu oraz metod spektroskopowych do analizy umożliwiło ciągłą analizę, bez konieczności pobierania próbek. Wprowadzono analizatory (urządzenia wykonujące w sposób zmechanizowany szereg operacji bez bezpośredniej interwencji analityka) przystosowane do różnego rodzaju procesów analitycznych. Analizator automatyczny dokonuje wyboru niezbędnych operacji bez udziału operatora, lecz bez konieczności podejmowania decyzji przez układ sprzężenia zwrotnego. Natomiast analizator zautomatyzowany jest urządzeniem z układem regulacyjnym, działającym na zasadzie sprzężenia zwrotnego. System on-line pociąga za sobą wysoką automatyzację procesu analitycznego, co wiąże się ze zmniejszeniem wymagań stawianych personelowi.



Rys. 4. Schemat analizy przemysłowej typu on-line [2]

System in-line – pomiar w ciągu linii produkcyjnej (in situ)

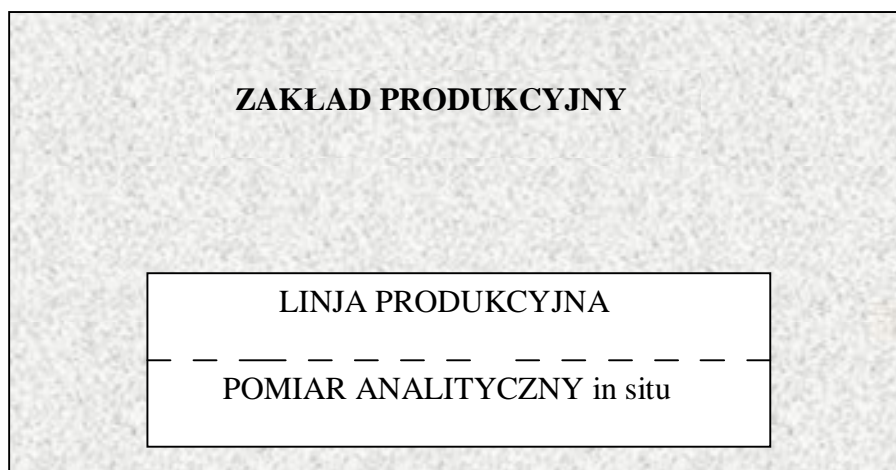
W systemie tym nie pobiera się próbki do oddzielnego ciągu analitycznego, lecz umieszcza się odpowiednie czujniki bezpośrednio w ciągu produkcyjnym.

Zalety tego systemu to:

- brak materiałów odpadowych pozostających po pomiarze laboratoryjnym – system ekologiczny,
- sygnał analityczny może być natychmiast wykorzystany do korekcji składu ciągu produkcyjnego, co pozwala maksymalnie wyeliminować wytwarzanie produktów o niewłaściwej charakterystyce.

Wadą jest konieczność dysponowania czujnikami, które pozwalają na dokładne oznaczenie analitu w mieszaninie reakcyjnej. System ten spowodował rozwój badań zmierzających do wytwarzania nowych czujników: zminiaturyzowanych, o stabilnym, długożyciowym sygnale analitycznym, odpornych na działanie związków występujących w ciągu produkcyjnym.

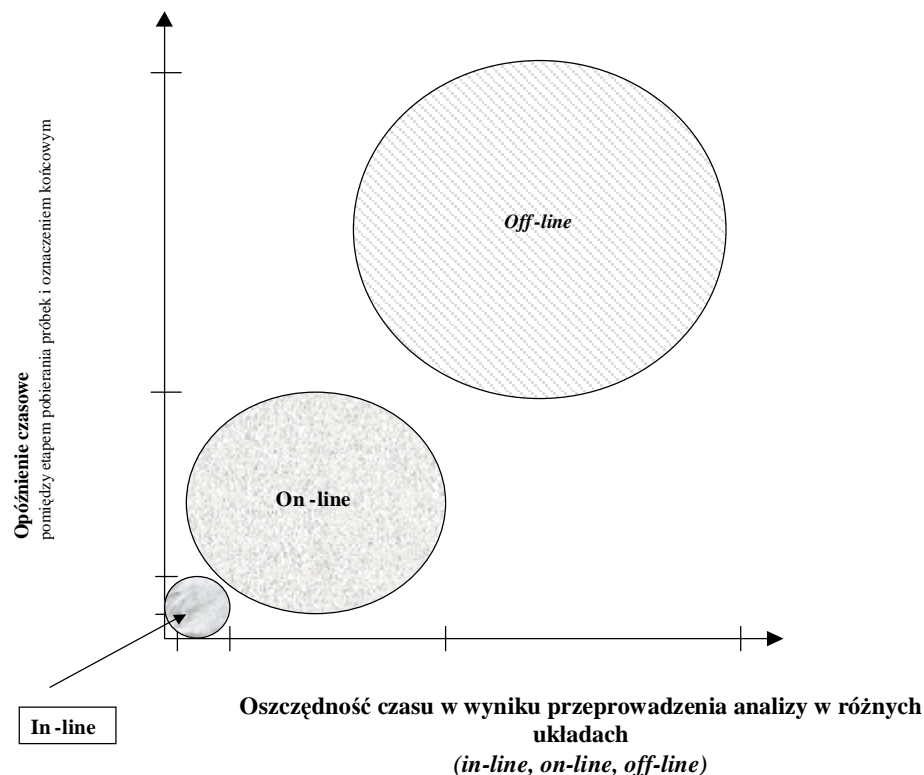
System in-line wymaga specjalnego opracowania procedur analitycznych, zarówno pod względem aparaturowym, jak i metodycznym. Występuje tu niestandardowa specjalistyczna aparatura, procedura kalibracji układu pomiarowego wymaga takiego dopracowania, aby zapewnić wymaganą dokładność pomiaru i odpowiednią jakość uzyskanego wyniku analitycznego.



Rys. 5. Schemat analizy przemysłowej typu in-line [2]

W systemie tym w miejsce czujników, oznaczających pożądane anality w złożonej mieszaninie poreakcyjnej, wprowadza się czujniki oznaczające charakterystyczną cechę badanego produktu (np.: oznaczenie liczby oktanowej paliwa, a nie oznaczanie wszystkich składników mających wpływ na właściwości paliwa). Podobne zastosowanie w tego typu systemach znajdują spektrometry optyczne z układem detektorów diodowych, które umożliwiają oznaczenia w złożonym układzie wieloskładnikowym, przy wykorzystaniu chemometrycznej interpretacji sygnałów analitycznych. [2]

W systemie in-line spotyka się również z pomiarami **nieinwazyjnymi**, czyli unika się całkowicie kontaktu czujnika z badanym materiałem. Jest to możliwe dzięki wykorzystaniu metod spektralnych, jak spektroskopia w obszarze bliskiej podczerwieni (700–1100 nm), spektrofotometrii odbiciowej, spektrometrii mikrofalowej, jądrowego rezonansu magnetycznego i innych. W pomiarach nieinwazyjnych analityk nie ingeruje fizycznie w próbkę i prowadzi pomiary w stosunku do obiektu oddalonych od laboratorium.



Rys. 6. Oszczędność czasu w wyniku przeprowadzenia analizy w różnych układach [8]

Na podstawie wyników analizy procesowej typu on-line i in-line można ocenić przebieg procesu technologicznego i go korygować. Dlatego w nowoczesnych zakładach przemysłowych konieczna jest ścisła współpraca analityka z inżynierem technicznym i elektronikiem. Rozwój analizy procesowej pozwala na udoskonalenie prowadzenia procesów technologicznych, ale również motywuje analityków do szukania nowych rozwiązań analitycznych w kierunku miniaturyzacji aparatury analitycznej i zapewnienia jej niezawodności.

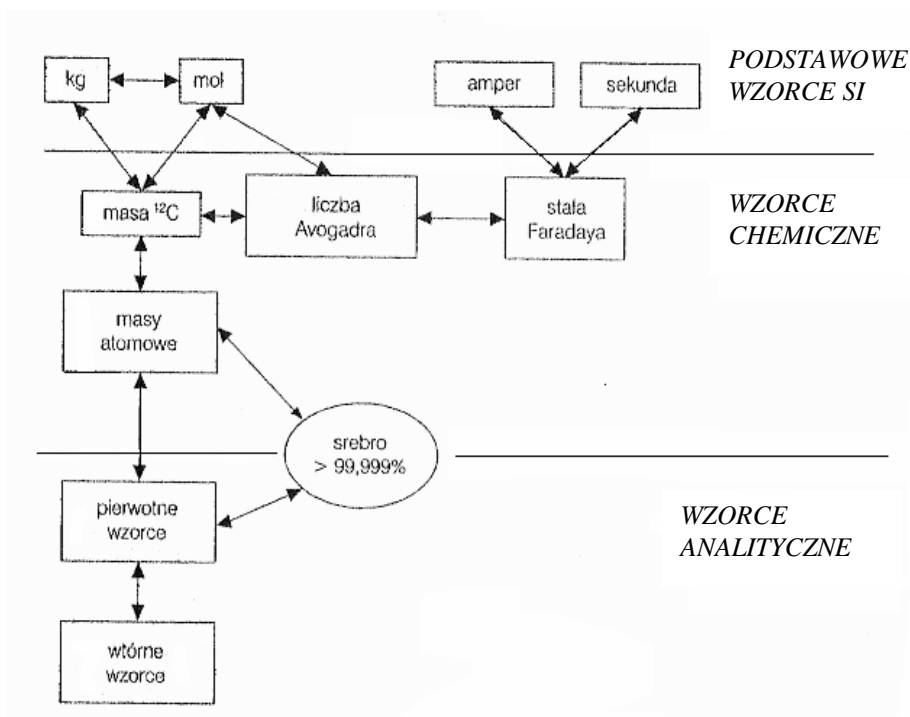
Kontrola jakości produktów głównych i materiałów pomocniczych powinna cechować się wysoką wiarygodnością uzyskanych wyników. Aby tak było, w laboratoriach przywiązuje się dużą uwagę do odpowiedniej jakości wykonanej analizy i uzyskanego wyniku.

Jakość wykonanej analizy i uzyskanego wyniku zależy od:

- wymagań narzuconych przez zleceniodawcę,
- producenta odczynników, producenta aparatury kontrolno-pomiarowej,
- standardów, przepisów, zaleceń i norm.

Zagadnienia zapewnienia odpowiedniej jakości kontroli produktów głównych i pomocniczych w obecnych czasach mają większe znaczenie chociażby dlatego, że bardzo zmieniły się metody analizy. Metody chemiczne (wagowe i objętościowe), w których wynik podawany był bezpośrednio w podstawowych jednostkach masy lub objętości, wyparły metody fizykochemiczne i fizyczne, czyli metody instrumentalne, w których wynik stanowi sygnał analityczny. Aby spełniał on wymogi jakości, musi być skorelowany z objętością lub masą analitu, którą otrzymuje się przez odpowiednią konstrukcję wykresu analitycznego.

Spójność pomiarowa albo nawiązywalność jest właściwością wyniku pomiarowego, która musi być skorelowana z uznanym układem odniesienia (krajowe lub międzynarodowe wzorce) poprzez łańcuch porównań. Podstawowymi wzorcami są jednostki wynikające z układu SI.



Rys. 7. Spójność pomiarowa różnych typów wzorców dla srebra o czystości większej niż 99,999% [2]

Kolejnym czynnikiem wpływającym na zainteresowanie jakością wyników analitycznych jest wielostronność ich wykorzystania. Obecnie interesują się nimi nie tylko lokalni dostawcy i odbiorcy, ale ze względu na globalizację kontaktów przemysłowych i handlowych, wynik analizy musi odpowiadać wymaganiom stawianym przez odbiorcę w innym kraju. Międzynarodowe organizacje ustalają standardy wymagań dla wyników otrzymywanych w różnych laboratoriach, w różnych krajach przez wykwalifikowaną kadrę.

W celu zapewnienia odpowiedniej jakości działania w laboratoriach analitycznych zwłaszcza laboratoriach analizy przemysłowej, liczne organizacje krajowe i międzynarodowe stworzyły systemy jakości:

- Organizacja Współpracy Gospodarczej i Rozwoju – OECD,
- Międzynarodowa Organizacja Standardów – ISO,
- Światowa Organizacja Zdrowia – WHO,
- i inne organizacje w różnych krajach.

Powstały opracowania zawierające wytyczne i założenia systemu jakości takie, jak:

- Przewodnik ISO 25,
- normy z serii ISO 9000,
- normy europejskie EN 45001.

System jakości jest więc zbiorem procedur, których wprowadzenie ma zagwarantować, że działanie laboratorium analitycznego spełnia warunki stawiane przez zleceniodawców, a **sterowanie jakością** określa metody i działania stosowane w celu spełnienia wymagań jakości, wykonywane przez personel laboratorium. W celu stwierdzenia, czy sterowanie jakością przebiega poprawnie i właściwie podejmowane są działania zarówno przez personel laboratorium, jak i osoby z zewnątrz noszące nazwę **oszacowania jakości**. Obejmują one między innymi wykonywanie analiz kontrolnych, udział w badaniach międzylaboratoryjnych.

Podstawa sterowania jakością laboratorium jest stosowanie tzw. dobrej praktyki laboratoryjnej. [2]

Zasady dobrej praktyki laboratoryjnej (ang. GLP)

Jest to pewien zestaw reguł wprowadzonych przez przepisy urzędowe dotyczących zarówno całości działania laboratorium, jak i jednostkowych czynności. W dobrej praktyce laboratoryjnej szczególną uwagę zwraca się na czynności, które są źródłem największych błędów, a jednocześnie pozostają poza kontrolą analityka.

Należą do nich:

- pobieranie i przygotowanie próbek analitycznych. Ustalenie właściwego miejsca poboru próbki, tak aby była próbką reprezentatywną dla badanego obiektu, jednorodną, odpowiednio zabezpieczona przed zanieczyszczeniem, właściwie przechowywana i właściwie opisywana;
- stosowane metody analizy. Niezależnie od wyboru metody, czy jest to metoda opracowana w danym laboratorium, rekomendowana przez organizacje komercyjne, pochodząca z pracowań (farmakopea), czy też metoda o charakterze normy międzynarodowej, powinna ona być ściśle przestrzegana i jakiegokolwiek uproszczenia w stosunku do obowiązującej procedury są niedopuszczalne. Metody wprowadzone do stałej pracy laboratorium wymagają procedury sprawdzającej ich przydatność do założonych celów (walidacji);
- nadzór nad aparaturą i uchronienie jej przed dostępem osób niepowołanych. Nadzór nad aparaturą sprowadza się zarówno do kalibrowania urządzeń pomiarowych jak i sprawdzania techniki komputerowej (programy), która jest obecnie szeroko stosowana w laboratoriach. Kalibrowanie powinno być wykonane za pomocą wzorców uznanej jakości, w określonych przedziałach czasowych, a także wrywkowo w celu sprawdzenia, czy aparatura działa poprawnie;
- właściwa gospodarka chemikaliami. Stosowane odczynniki powinny być zaopatrzone w atesty określające zawartość głównego składnika oraz poziom poszczególnych zanieczyszczeń, opakowania zawierające odczynniki i roztwory z nich przygotowane powinny być odpowiednio oznakowane ze szczególnym uwzględnieniem właściwości żrących, toksycznych lub wybuchowych;
- materiały odniesienia i robocze materiały porównawcze. Pozwalają one na stwierdzenie dokładności otrzymanych wyników analitycznych i skorelowanie wyników z wzorcami krajowymi i międzynarodowymi;
- usuwanie zużytych roztworów, odczynników powinno być tak prowadzone, aby nie zagrażało pracownikowi i środowisku;
- prowadzenie dokumentacji. Powinna ona być tak prowadzona, aby zawierała wszelkie dane dotyczące wykonywanych analiz, zarówno jeśli chodzi o czynności wstępne i przebieg analizy, jak i obliczenia niezbędne do uzyskania wyniku i jego statystycznej oceny. Dokumentacja powinna zawierać oryginalne wydruki z aparatów i wydruki komputerowe;
- wykwalifikowany personel, który powinien doskonalić swoje umiejętności.

Dobra praktyka laboratoryjna ujęła w przepisach wytworzone przez lata formy działania każdego analityka, które miały na celu uzyskanie jak najbardziej poprawnego rezultatu analizy.

W laboratoriach wykonujących rutynowe wielokrotne analizy stosuje się tzw. **karty Shewharta**. Pozwalają one na kontrolowanie poprawności całej procedury analitycznej lub sprawdzają, czy dany aparat funkcjonuje właściwie.

Aby sprawdzić, czy dobra praktyka laboratoryjna jest stosowana w laboratoriach, wprowadzono **wewnętrzną i zewnętrzną kontrolę jakości**.

Wewnętrzną kontrolę jakości prowadzi kierownictwo laboratorium i może ta kontrola polegać, np.: na oznaczeniu zawartości wybranego analitu (składnika) w próbce o znanym składzie. Oznaczenia takie powinny być prowadzone tak, aby wykonawca nie zdawał sobie sprawy, że jest poddawany kontroli.

Zewnętrzna kontrola jakości polega przede wszystkim na organizowaniu badań porównawczych międzylaboratoryjnych. Głównym celem tej kontroli jest sprawdzenie nowej metody analitycznej, którą chce się wprowadzić. Uzyskane wyniki są podstawą do przyjęcia lub odrzucenia tej metody w analizie. Badania międzylaboratoryjne mogą służyć również sprawdzeniu biegłości laboratorium. Mają one na celu sprawdzenie poprawnego wykonania oznaczenia, a tym samym jakość pracy określonego laboratorium. Mogą one decydować o dopuszczeniu danego laboratorium do wykonywania przewidzianych przepisami prawnymi analiz. Potwierdzenie, że laboratorium jest kompetentne do wykonywania określonych analiz, nazywamy **akredytacją**.

4.1.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń.

1. Jakie cechy odróżniają typy analiz przemysłowych: off-line, at-line, on-line, in-line?
2. Które z systemów analizy przemysłowej: off-line, at-line, on-line, in-line, najlepiej sprawdzają się w kontrolowaniu przebiegu procesu technologicznego? Odpowiedź uzasadnij.
3. Jakie czynniki wpływają na jakość wyników kontroli analitycznej surowców, półproduktów i produktów występujących w procesie produkcyjnym?
4. Jaką funkcję pełnią normy w kontroli jakości produktów gotowych i materiałów pomocniczych?
5. Jakie organizacje zajmują się zapewnieniem odpowiedniej jakości działań w laboratoriach?
6. Jakie znasz zasady dobrej praktyki laboratoryjnej?
7. Jakie działania są wprowadzane w celu sprawdzenia stosowania zasad dobrej praktyki laboratoryjnej?

4.1.3. Ćwiczenia

Ćwiczenie 1

Zaplanuj przebieg oznaczenia zawartości ołowiu w benzynie na podstawie analizy normy badań PN-EN 237:2005 – Oznaczanie małych zawartości ołowiu metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinienes:

- 1) zapoznać się z materiałem nauczania jednostki modułowej 331[31].Z3.03,
- 2) zapoznać się z normą PN-EN 237:2005,
- 3) zaproponować kolejne etapy procesu analitycznego,
- 4) ustalić sposób pobierania i przygotowania próbki do analizy,
- 5) zaplanować potrzebny sprzęt i odczynniki,
- 6) ustalić zasady bhp obowiązujące podczas pracy,
- 7) zaprezentować wykonanie ćwiczenia,
- 8) dokonać oceny poprawności wykonanego ćwiczenia.

- Wyposażenie stanowiska pracy:
- materiał nauczania dla jednostki modułowej 311[31].Z3.03,
 - norma PN–EN 237:2005,
 - Karty charakterystyk substancji niebezpiecznej i preparatu niebezpiecznego dla odczynników używanych podczas oznaczenia.

Ćwiczenie 2

Na schemacie części biologicznej oczyszczalni ścieków w Zabrze odszukaj miejsca pobierania próbek do analiz.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zapoznać się ze schematem części biologicznej oczyszczalni ścieków w Zabrze www.wodociągi.zabrze.pl/os1.htm,
- 2) opisać sposób oznaczenia punktów pobierania próbek do analiz,
- 3) wypisać liczbę punktów pobierania próbek do analiz w części biologicznej,
- 4) ustalić, na podstawie opisu technologicznego, które z punktów pobrania próbek sprawdzają przebieg procesu biologicznego oczyszczania, a które badają jakość oczyszczonej wody,
- 5) ustalić, czy istnieją w oczyszczalni ścieków inne miejsca pobierania próbek do analiz,
- 6) zaprezentować wykonanie ćwiczenia,
- 7) dokonać oceny poprawności wykonanego ćwiczenia.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- komputer z dostępem do internetu.

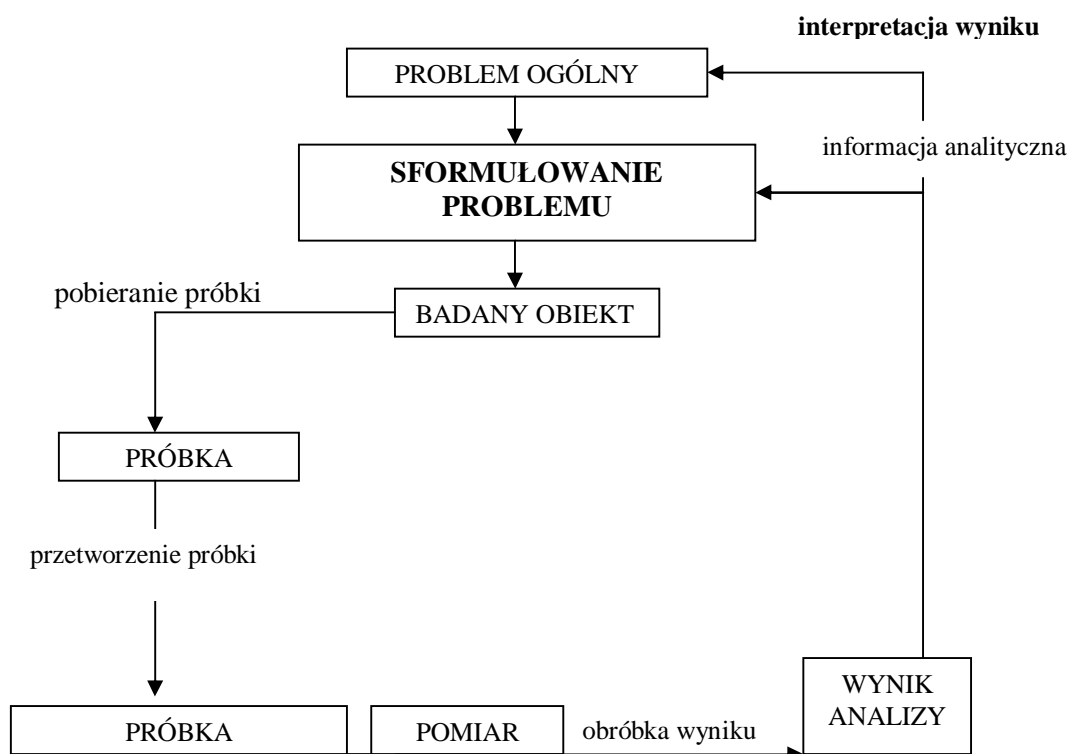
4.1.4. Sprawdzian postępów

Czy potrafisz:	Tak	Nie
1) scharakteryzować typy analiz przemysłowych?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2) rozpoznawać na schematach punkty pobierania próbek do analiz?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3) posługiwać się normami w celu:	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
– zaplanowania toku analizy,		
– zorganizowania stanowiska pracy analitycznej zaplanować potrzebny sprzęt i odczynniki?		
4) posłużyć się Kartami charakterystyki substancji niebezpiecznej i preparatu niebezpiecznego w celu rozpoznania zagrożeń i ustalenia zasad bhp podczas prac laboratoryjnych?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

4.2. Pobieranie, przygotowanie i przechowywanie próbek

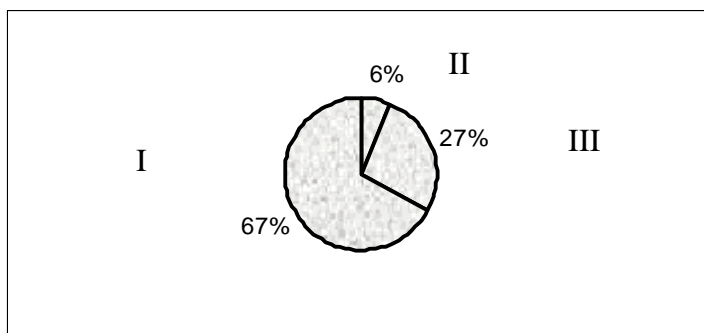
4.2.1. Materiał nauczania

W obecnych czasach rola chemii analitycznej sprowadzana jest do przeprowadzenia szeregu procedur oznaczenia składników, odpowiednimi technikami laboratoryjnymi, wykorzystującymi wiedzę w dziedzinie reakcji analitycznych oraz procesów fizykochemicznych i fizycznych leżących u podstaw metod analitycznych.



Rys. 8. Etapy procesu analitycznego [2]

Kluczowym etapem procesu analitycznego jest pobieranie próbek i ich przygotowanie. Ma ono na celu uzyskanie niewielkiej ilości substancji, która reprezentuje wszystkie właściwości badanej partii materiału. Prawidłowe pobieranie i przygotowanie próbki analizowanej substancji ma zasadniczy wpływ na dokładność wyników analizy.



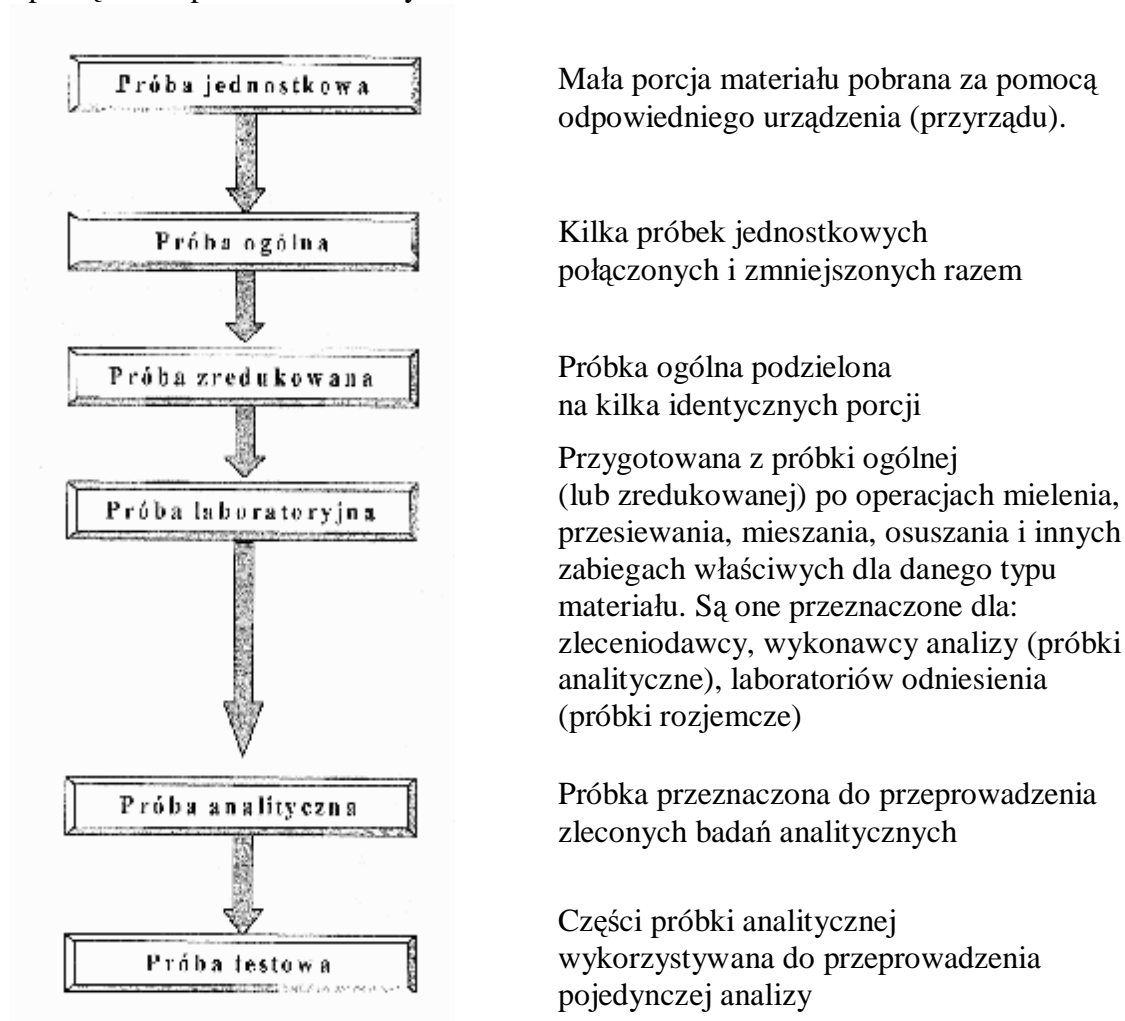
I – pobieranie i przygotowanie próbki, II – pomiar, III – obróbka danych

Rys. 9. Udział pobrania i przygotowania próbki w całkowitym czasie wykonania analizy [2]

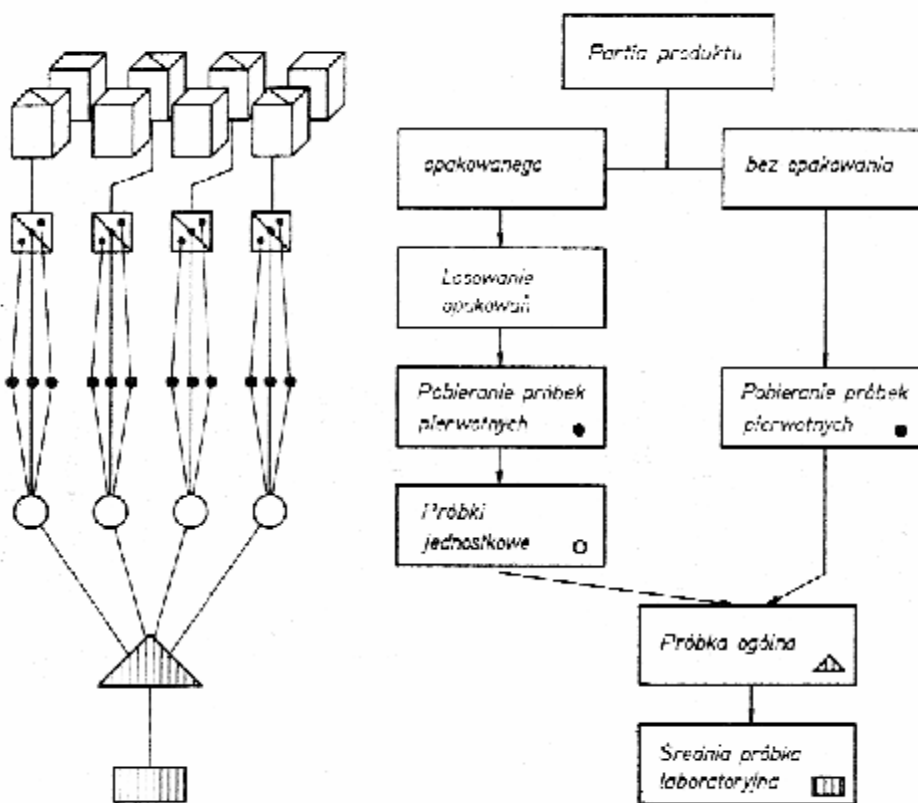
Terminologia związana z operacjami pobierania i przygotowania próbek

1. Przygotowanie próbki – jest to zbiór operacji (rozdrobienie, mieszanie, dzielenie, itp.) koniecznych do przekształcenia próbki ogólnej w próbkę laboratoryjną lub w próbkę analityczną.
2. Próbka ogólna – próbka otrzymana w wyniku połączenia wszystkich porcji materiału pobranych z populacji (połączenia wszystkich próbek pierwotnych). Jest ona zatem utworzona zgodnie z procedurą pobierania próbek do analizy.
3. Porcja materiału – określona ilość materiału pobrana jednorazowo z jednego miejsca populacji. Nazywana próbką pierwotną.
4. Próbka laboratoryjna – próbka przeznaczona do badań laboratoryjnych.
5. Próbka analityczna – próbka w całości przeznaczona do wykonania w jednym czasie określonej analizy lub określonego badania.
6. Jednostka badana – porcja materiału lub część porcji materiału przeznaczona do określonego badania.
7. Próba jednostkowa – część populacji, która może być pobrana jednorazowo z jednego miejsca populacji w celu utworzenia próbki. Próbką jednostkową może być jednostka wyrobu, jej część lub wielokrotność, albo określona ilość materiału bezkształtnego.

Sporządzanie próbek do analizy



Rys. 10. Schemat przygotowania próbek do analizy [1]



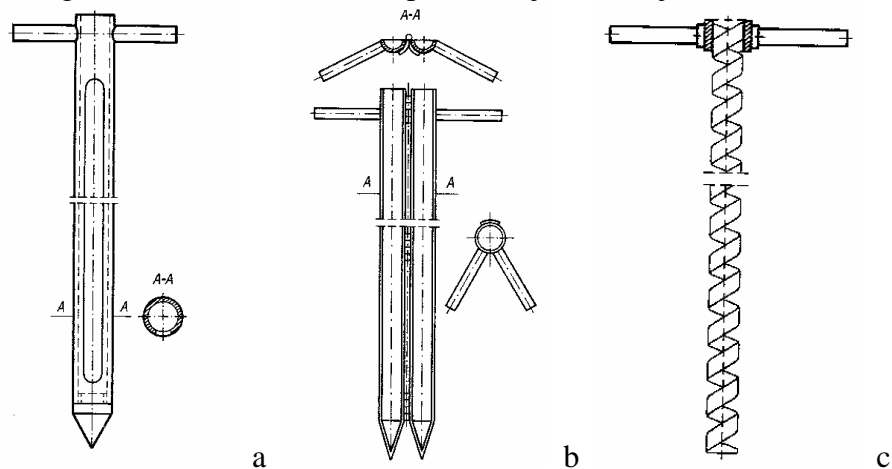
Rys. 11. Schemat postępowania przy pobieraniu próbek [1]

Tabela 1. Przykładowe sposoby klasyfikacji pobieranych próbek do oznaczeń [opracowanie własne]

Lp	Parametr klasyfikujący	Przykłady
1.	Stan skupienia materiału do analizy	próbki gazowe próbki ciekłe próbki stałe
2.	Rodzaj analitów	składniki organiczne składniki nieorganiczne
3.	Poziom stężeń analitów w próbce	składniki główne składniki uboczne (domieszki) składniki śladowe
4.	Miejsce przeprowadzenia analizy badanej próbki	in situ w laboratorium
5.	Poziom automatyzacji i robotyzacji etapu pobierania próbki	metody manualne metody instrumentalne w pełni zautomatyzowane

Pobieranie próbek substancji stałych i ich przechowywanie

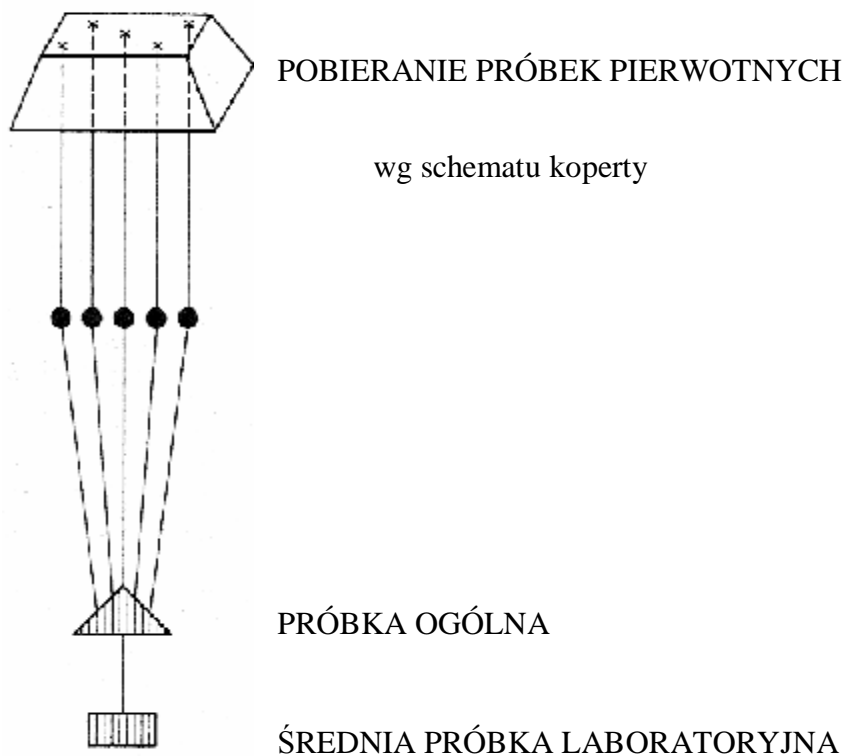
Do pobierania próbek substancji stałych stosuje się różnego rodzaju zagłębniki z materiału odpornego na działanie chemiczne pobieranej substancji.



Rys. 12. Zagłębniki do pobierania próbek [3]

- a) – zagłębnyk do substancji sypkich, b) – zagłębnyk do substancji mazistych,
c) – próbnik do substancji ciastowatych

Przed pobraniem próbki należy wizualnie sprawdzić wygląd badanej substancji. Próbki substancji stałych najlepiej pobierać bezpośrednio z urządzeń transportujących lub przesypujących substancję w sposób ciągły lub okresowy. Pobieranie próbek z hałd lub wagonów odbywa się z miejsc wyznaczonych najczęściej według schematu tzw. „koperty”.



Rys. 13. Schemat postępowania przy pobieraniu próbek [10]

Ważne jest, aby substancja stanowiąca próbkę pierwotną zebrana była z całej grubości warstwy badanego materiału. Uzyskana próbka pierwotna służy do przygotowania średniej próbki laboratoryjnej. Średnią próbkę laboratoryjną dzieli się na dwie równe części i przesypuje do dwóch czystych i suchych naczyń. Po napełnieniu i zamknięciu naczyń zamyka się je i zabezpiecza. Umieszcza się na każdej z nich dokładny opis próbki.

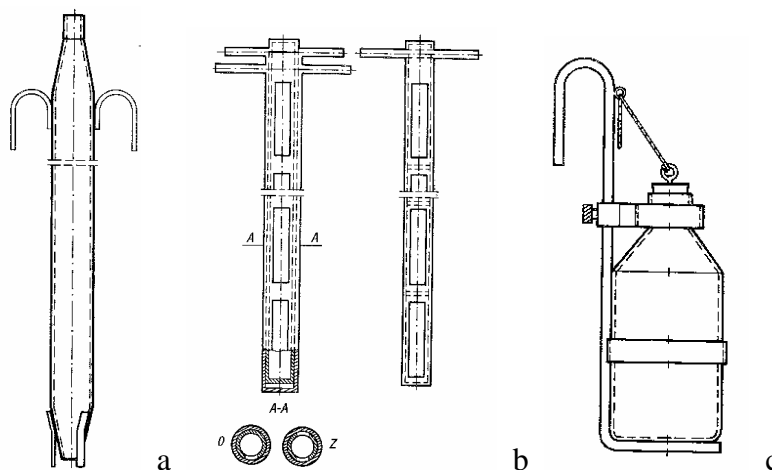
Pobieranie próbek substancji ciekłych i ich przechowywanie

Sposób pobierania próbek cieczy jest uzależniony od wielu czynników, takich jak:

- właściwości fizyczne substancji,
- właściwości chemiczne substancji,
- rodzaj opakowania,
- miejsce pobierania próbki
- i inne,

a opisany jest dokładnie w normach.

Próbki cieczy płynącej w rurociągach pobiera się najłatwiej. Po otwarciu specjalnego zaworu spuszcza się pewną ilość cieczy (zgodnie z normą), a potem podstawia naczynie (butelkę) w celu pobrania próbki. Z beczek, cystern i zbiorników pobiera się próbki specjalnymi rurami zagłębnikowymi.



Rys. 14. Próbniki do pobierania substancji ciekłych [3]
a) – pipeta, b – rura zagłębnikowa (0 – otwarta, Z – zamknięta), c) – butelka

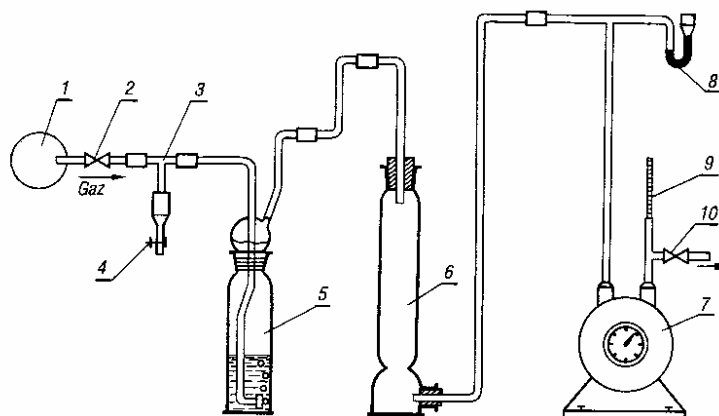
W przypadku większych zbiorników pobiera się próbki z różnych głębokości zanurzenia próbnika, miejsca pobrania powinny być rozrzucone w szachownicy, a jeżeli ciecz składa się z faz niemieszających się, to próbki pobiera się z każdej z warstw lub z warstwy głównego produktu. Próbkę przelewa się do butelek. Butelki nie powinny być napełnione całkowicie, aby było możliwe wymieszanie zawartości. Próbkę przechowuje się w chłodnym, ciemnym pomieszczeniu, zabezpieczonym od kurzu i opadów atmosferycznych.

Pobieranie próbek substancji gazowych i ich przechowywanie

W przypadku substancji gazowych, ze względu na ich specyficzny charakter (są to mieszaniny jednorodne) nie ma potrzeby pobierania próbek pierwotnych, i mieszania ich w próbkę ogólną. Próbkę pobiera się przeważnie z rurociągów w sposób ciągły (próbka średnia) lub wyrywkowy (próbka jednorazowa).

Jeżeli z głównego strumienia gazu zostanie wydzielony strumień pomocniczy, kierowany bezpośrednio do badań, przy jednoczesnym pomiarze jego objętości to taki sposób pobierania

próbki nazywamy bezpośrednim. W przypadku, gdy gaz płynie pod zwiększonym ciśnieniem, należy w przewodzie umieścić reduktor lub zawór iglicowy, jeżeli gaz znajduje się pod zmniejszonym ciśnieniem, należy stosować urządzenie ssące. Zasadniczym warunkiem zastosowania bezpośredniego pobierania próbek gazów do analizy jest stała prędkość przepływu gazu.



Rys. 15. Zestaw do bezpośredniego pobierania próbek gazowych [3]
 1 – rurociąg (źródło gazu), 2 – kurek probierczy, trójnik, 4 – zaciskacz śrubowy, 5 – płuczka,
 6 – kolumna osuszająca, 7 – gazomierz laboratoryjny, 8 – ciśnomierz, 9 – termometr,
 10 – kran łączący zestaw z analizatorem

W sposobie pośrednim próbka pobierana jest do aspiratora lub pipety gazowej, z których następnie pobiera się gaz do analizy. Próbki pobrane w sposób pośredni należy szczelnie zamknąć, naczynie opisać w sposób jednoznaczny i przechowywać w pomieszczeniu zapewniającym małe wahania temperatury.

4.2.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń.

1. Jakie są etapy procesu analitycznego?
2. Jaka rolę pełnią normy, ustawy i przepisy w pobieraniu próbek surowców materiałów pomocniczych, półproduktów i produktów do analizy?
3. Jakie są sposoby pobierania próbek materiałów w zależności od stanu skupienia materiału?
4. Jakie są przyrządy stosowane do pobierania próbek w zależności od stanu skupienia badanego materiału?
5. Jakie są kolejne etapy przygotowania próbki laboratoryjnej średniej z próbek jednostkowych pobranych z partii materiału? Wymień je i scharakteryzuj.
6. Jak powinno wyglądać oznakowanie pobranych próbek?

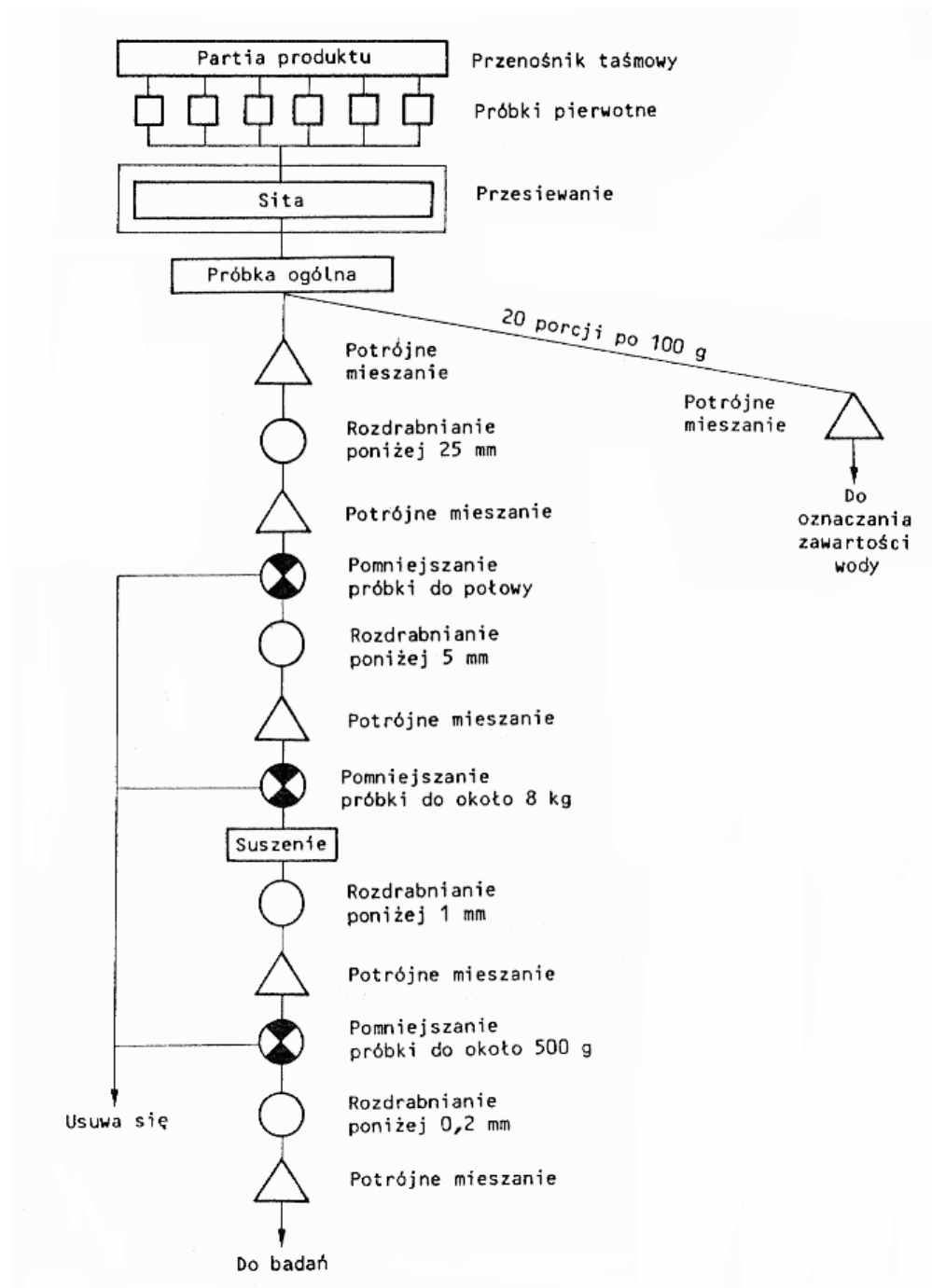
4.2.3. Ćwiczenia

Ćwiczenie 1

Opisz sposób przygotowania średniej próbki laboratoryjnej na podstawie dołączonego schematu pobierania próbek rudy siarkowej.

Załącznik

Schemat pobierania próbek rudy siarkowej i przygotowania średniej próbki laboratoryjnej wg normy PN-81/C-84084



Rys. 16. Schemat pobierania próbek substancji stałej [10]

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zapoznać się z materiałem nauczania jednostki modułowej 331[31].Z3.03,
- 2) zapoznać się z normą PN-81/C-84084 i załącznikiem,
- 3) ustalić miejsce pobierania próbki do analizy,
- 4) zaproponować sposób pobrania próbki do analizy,
- 5) zaplanować sprzęt potrzebny do pobrania próbki,
- 6) wyjaśnić sposób przygotowania próbki ogólnej,
- 7) opisać sposób przygotowania średniej próbki laboratoryjnej,
- 8) zaplanować sprzęt potrzebny do przygotowania średniej próbki laboratoryjnej z pobranych próbek pierwotnych materiału,
- 9) zaprezentować wykonanie ćwiczenia,
- 10) dokonać oceny poprawności wykonanego ćwiczenia.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- materiał nauczania jednostki modułowej 311[31].Z3.03,
- literatura do jednostki modułowej 311[31].Z3.03,
- norma PN-81/C-84084 i załącznik.

Ćwiczenie 2

Opisz metodę pobierania próbek środków spożywczych z partii materiału składającego się z 80 pojedynczych opakowań do celów urzędowej kontroli zawartości ołowiu.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zapoznać się z materiałem nauczania jednostki modułowej 331[31].Z3.03,
- 2) zapoznać się z Rozporządzeniem Ministra Zdrowia DzU 2004 nr 120, poz.1257 z późniejszymi zmianami W sprawie maksymalnych poziomów zanieczyszczeń chemicznych i biologicznych, które mogą znajdować się w żywności, składnikach żywności, dozwolonych substancjach dodatkowych, substancjach pomagających w przetwarzaniu albo na powierzchni żywności,
- 3) zapoznać się z definicjami zawartymi w ustawie w celu sprawnego odczytywania zawartych informacji,
- 4) opisać wymagane środki ostrożności podczas pobierania próbek,
- 5) zapoznać się z planem pobierania próbek,
- 6) ustalić liczbę próbek pierwotnych w przypadku partii materiału składającego się z 80 pojedynczych opakowań,
- 7) ustalić sposób przygotowania próbki połączonej i próbki laboratoryjnej,
- 8) ustalić sposób pakowania, transportu, etykietowania pobranych próbek połączonych i laboratoryjnych,
- 9) zaprezentować wykonanie ćwiczenia,
- 10) dokonać oceny poprawności wykonanego ćwiczenia.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- materiał nauczania jednostki modułowej 311[31].Z3.03,
- literatura do jednostki modułowej 311[31].Z3.03,

- Rozporządzenie Ministra Zdrowia DzU 2004 nr 120, poz.1257 z późniejszymi zmianami W sprawie maksymalnych poziomów zanieczyszczeń chemicznych i biologicznych, które mogą znajdować się w żywności, składnikach żywności, dozwolonych substancjach dodatkowych, substancjach pomagających w przetwarzaniu albo na powierzchni żywności, (dostęp do komputera połączonego z internetem).

4.2.4. Sprawdzian postępów

Czy potrafisz:	Tak	Nie
1) dobrać przyrządy do pobierania próbek jednostkowych w zależności od stanu skupienia badanego materiału?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2) rozpoznawać na schematach punkty pobierania próbek do analiz?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3) zaplanować czynności związane z przygotowaniem średniej próbki laboratoryjnej z próbek jednostkowych pobranych z partii materiału?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4) posługiwać się normami i przepisami w celu ustalenia prawidłowego etykietowania zapakowanych próbek przeznaczonych do analizy?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

4.3. Kontrola surowców, półproduktów i produktów

4.3.1. Materiał nauczania

System zakładowej kontroli produkcji

Kontrola surowców, półproduktów i produktów ma na celu przeciwdziałanie powstawaniu odchyleń od wyznaczonych norm jakości i oddzielenie niewłaściwie wykonanych wyrobów od wyrobów pełnowartościowych. Aby kontrola odbywała się w sposób prawidłowy w zakładach przemysłowych tworzone są tzw. zakładowe systemy kontroli produkcji, które powinny:

- określać odpowiedzialność, uprawnienia i powiązania pracowników zarządzających, wykonujących i kontrolujących prace mające wpływ na jakość,
- określać wewnętrzne procedury kontroli produkcji, między innymi miejsce, sposób i częstotliwość poboru próbek do analizy,
- określać procedury postępowania z wyrobami niespełniającymi wymagań i reklamacjami,
- dokumentować przebieg każdego etapu kontroli,

Wymagania dotyczące systemu zarządzania jakością znajdują się w normie PN-EN ISO 9001:2001 w pięciu rozdziałach noszących numery 4 do 8.

Kontrola surowców do produkcji

Pierwszym etapem kontroli produkcyjnej jest kontrola surowców (kontrola przedprodukcyjna). Jeżeli surowiec sprowadzany jest od innego producenta, to jego kontrola zawiera następujące elementy:

- identyfikacją surowca:
 - sprawdzenie, czy dostawa pochodzi od odpowiedniego dostawcy,
 - sprawdzenie zgodności dostawy z zamówieniem,
 - sprawdzenie dokumentów dostawy surowca,
- specyfikację surowca:
 - sprawdzenie, czy właściwości surowca są zgodne z zamówieniem,
- weryfikację wyników badań podanych przez dostawcę surowca:
 - sprawdzenie dokumentacji badań,
 - badania porównawcze próbki surowca.

Badania porównawcze przeprowadzane są zgodnie z wytycznymi norm lub aprobaty technicznej. Sprawdzana jest zawartość składników i właściwości fizyczne istotne dla prawidłowego prowadzenia procesów technologicznych oraz czystość surowca. Surowiec niezgodny z wymaganiami nie jest wprowadzany do procesu bez doprowadzenia go do odpowiedniej jakości, np. w procesach oczyszczania. Na przykład w ropie naftowej (surowcu dla przemysłu rafineryjnego) analizowane są następujące właściwości fizyczne i chemiczne:

- gęstość,
- lepkość,
- prężność par nasyconych,
- skład frakcyjny,
- zawartość:
 - asfaltenów,
 - parafiny,
 - węglowodorów C2-C5,
- zawartość zanieczyszczeń:
 - azotu,
 - siarki,
 - siarkowodoru rozpuszczonego,
 - chlorków,
 - żelaza, niklu i wanadu,
 - wody.

Kontrola międzyoperacyjna

Na kontrolę międzyoperacyjną (badanie wewnątrz procesowe) składa się szereg analiz przeprowadzanych w trakcie trwania produkcji. Badaniu poddawane są parametry procesowe, stan aparatury i wytwarzane półprodukty. Kontrola parametrów procesowych jest najczęściej zautomatyzowana. Półprodukty mogą być badane zarówno na miejscu w zakładzie jak i w laboratoriach zewnętrznych. Niezgodne lub niespełniające wymagań jakościowych powinny być wyłączone z ciągu produkcyjnego i zabezpieczone przed przedostawaniem się do dalszych faz produkcji. Półprodukt niezgodny może być dopuszczony do produkcji jedynie pod warunkiem, że niezgodność może zostać usunięta w następnych operacjach. Oprócz przeprowadzania analiz na kontrolę międzyoperacyjną składa się dodatkowo określenie:

- przyrządów pomiarowych niezbędnych do przeprowadzenia analiz,
- zasad wzorcowania, regulowania i sprawdzania przyrządów pomiarowych,
- sposobów postępowania z wyposażeniem uszkodzonym,
- działań, jakie należy podjąć, w przypadku, kiedy założone parametry procesu lub właściwości półproduktu nie są osiągnięte.

Analiza wytwarzanych półproduktów ma za zadanie sprawdzanie zawartości składników i właściwości fizycznych istotnych dla prawidłowego przebiegu dalszych procesów technologicznych. Na przykład badanie produktów destylacji ropy naftowej (będących półproduktami do produkcji wyrobów rafineryjnych, np. benzyn, olejów, asfaltów) obejmuje między innymi następujące analizy:

- zawartości w ciężkich produktach naftowych składników nierozpuszczalnych w n-heptanie,
- składu grupowego węglowodorów we frakcjach benzynowych wrzących do 175°C,
- składu frakcyjnego ciężkich pozostałości z rop naftowych,
- zawartości siarki w produktach naftowych,
- rozkładu temperatur wrzenia cięższych frakcji naftowych.

Kontrola produktów

Producent powinien regularnie przeprowadzać badania wyrobów gotowych. Badania te powinny być wykonywane w zakresie zgodnym z wymaganiami zawartymi w normach lub aprobacie technicznej. Metody analiz muszą odpowiadać metodom ustalonym w dokumencie normatywnym (normie lub aprobacie technicznej). Kontrola produktów składać się powinna z następujących etapów:

- ustalenia planu pobierania próbek do badań,
- ustalenia planu badań zawierającego zakres i częstotliwość pomiarów,
- przeprowadzenie analiz zgodnie z procedurami i ich dokumentację,
- ustalenia zasad postępowania z produktami niespełniającymi wymagań.

Zakres analizy produktów obejmuje badanie właściwości fizycznych i chemicznych istotnych dla procesów użytkowania wyrobu, a czasami również badanie szkodliwości produktu. Na przykład analiza składu mieszanek gumowych i wulkanizatów (które równocześnie są produktem końcowym wytwórni kauczuku syntetycznego i surowcem dla zakładów produkujących wyroby gumowe) polega na określeniu w nich zawartości:

- polimerów,
- przeciwutleniaczy,
- zmiękczaczy, plastyfikatorów i olejów,
- przyspieszaczy wulkanizacji,
- napelniaczy sadzowych (sadzy),
- napelniaczy mineralny (składników mineralnych),
- zanieczyszczeń: siarki, chloru, azotu.

W przypadku badania mieszanek kauczukowych i wulkanizatorów do produkcji wyrobów stosowanych w kontakcie ze środkami spożywczymi lub ciałem człowieka oznaczana jest w nich dodatkowo ilość rakotwórczych N-nitrozoamin.

Badania wyrobów gotowych mogą również przeprowadzać wynajęte do tego laboratoria zewnętrzne, a także instytucje powołane do kontroli produktów znajdujących się w obrocie handlowym (np. Inspekcja Handlowa, Państwowa Inspekcja Sanitarna). Zasady kontroli wykonywanej przez instytucje państwowe określają odpowiednie akty prawne, np.:

- Ustawa o substancjach i preparatach chemicznych z dnia 11.01.2001 r. (DzU 2001 nr 11, poz.84 z późniejszymi zmianami),
- Ustawa o Inspekcji Handlowej z dnia 15.12.2000 r. (DzU 2001 nr 4, poz.25, z późn. zm.),
- Rozporządzenie Prezesa Rady ministrów w sprawie szczegółowego trybu pobierania i badania próbek produktów przez organy Inspekcji Handlowej z dnia 15.04.2002 r. (DzU 2002 nr 57, poz 522).

Bez względu jednak na rodzaj instytucji przeprowadzającej badanie, wymagane jest sporządzenie odpowiedniej dokumentacji

Postępowanie z produktami nie spełniającymi wymagań

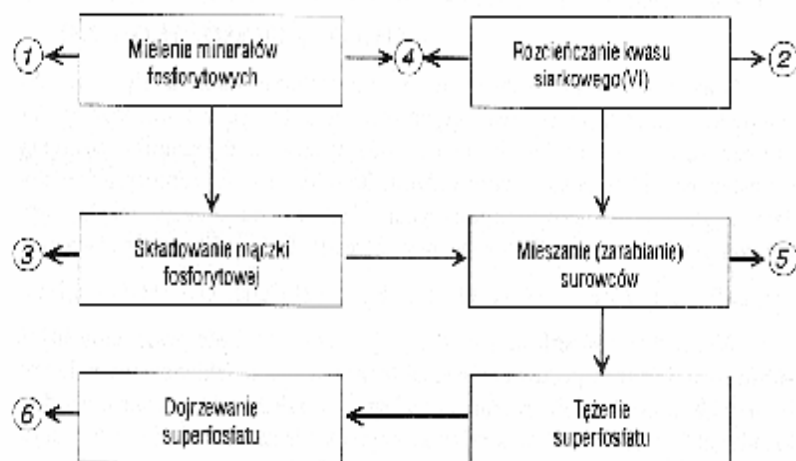
Kontrola jakości produktów prowadzi między innymi do wyłączenia wyrobów gotowych, które nie spełniają norm. Producent powinien ustalić procedury postępowania z takimi produktami. Procedury te powinny zawierać następujące elementy:

- sposób oznakowania i odizolowania tych wyrobów,
- sposób udokumentowania niezgodności z wymaganiami,
- działania mające na celu wyeliminowanie podobnych braków w przyszłości,

Po usunięciu przyczyny nieodpowiedniej jakości wyrobów gotowych należy powtórzyć badanie produktów, aby stwierdzić czy wady zostały usunięte.

Kontrola produkcji

Wszystkie wymienione wcześniej rodzaje kontroli składają się na całościową kontrolę produkcji. Przykładowy schemat kontroli produkcyjnej (na przykładzie produkcji superfosfatu) przedstawia schemat na rys.18.



Rys. 17. Schemat produkcji superfosfatu z zaznaczeniem pobierania próbek do kontroli produkcyjnej [3]

Kolejne cyfry na schemacie oznaczają:

- 1 analizę sitową, w czasie której oznacza się stopień rozdrobnienia fosforytów, głównego surowca do produkcji superfosfatu,
- 2 analizę stężenia kwasu siarkowego(IV),
- 3 pełną analizę wszystkich składników surowca,
- 4 badanie parametrów procesowych wytworzonego próbnie produktu w celu ustalenia: temperatury procesu, grubości warstwy, czasu mieszania itp.,
- 5 oznaczenie zawartości kwasu ortofosforowego(V),
- 6 pełną analizę otrzymanego produktu.

Dokumentacja systemu kontroli jakości

Dokumentacja zakładowego systemu kontroli jakości jest przechowywana w sposób określony przez producenta. Długość okresu przetrzymywania zapisów również ustala producent chyba, że został on określony w specyfikacji technicznej. Dokumenty powinny być łatwo dostępne, czytelne, zabezpieczone przed zniszczeniem lub utratą i obejmować następujące procedury:

- do określania i weryfikacji surowców i innych materiałów składowych,
- wykazania zgodności wyrobu na poszczególnych etapach jego produkcji,
- pakowania, przechowywania, znakowania i dostarczania wyrobu,
- postępowania z wyrobem niezgodnym z wymaganiami,
- działań korygujących i zapobiegawczych,
- prowadzenia i nadzorowania zapisów w dokumentacji,
- procedury postępowania z reklamacjami.

Podstawowym elementem dokumentacji kontroli jakości jest tzw. **księga jakości**, w której powinny się znaleźć:

- zakres systemu zarządzania jakością oraz uzasadnienie wszelkich wyłączeń z tego systemu,
- udokumentowane procedury lub podanie miejsca gdzie takie procedury się znajdują,
- opis współoddziaływania elementów systemu zarządzania jakością.

Dokumentacja powinna zawierać także schemat kontroli **analitycznej procesu technologicznego**, na którym zaznaczone są miejsca poboru próbek z różnych etapów procesu. Stosowane na takim schemacie oznaczenia powinny być zgodne z normą PN-89/M-42007 Automatyka i pomiary przemysłowe. Oznaczenia na schematach technologicznych wyglądają następująco:

- pomiar składu produktu- A,
- miejscowy punkt pomiaru \ominus

W skład dokumentacji kontroli jakości wchodzi również **wyniki z kontroli i badań wyrobów gotowych**. Wyniki te powinny być przechowywane przez co najmniej 10 lat i zawierać następujące dane:

- nazwę produktu,
- datę produkcji,
- badane właściwości wraz z określeniem dla każdej z tych właściwości:
 - metody badań,
 - wyniku badania,
 - wymagań normatywnych,
- nazwisko i imię oraz funkcję i podpis osoby przeprowadzającej badanie.

Powyższą dokumentację można uzupełnić o dodatkowe informacje.

Dokumenty wystawiane przez Inspekcję Handlową

Jeżeli badanie produktu przeprowadzane jest przez Inspekcję Handlową, dokumentami potwierdzającymi taką kontrolę są: protokół z kontroli, protokół pobrania próbki i protokół wykonania badań. Przykładowy protokół przeprowadzenia badań przez Inspekcję Handlową znajduje się na rys. 18

WZÓR

.....
(pieczęć nagławkowa
laboratorium) (miejsowość) , (data)
.....

SPRAWOZDANIE Z BADAŃ Nr

Nazwa badanego produktu:.....
.....
Imię, nazwisko i stanowisko służbowe przeprowadzającego badania:.....
.....

A. Oznaczenie próbki.

1. Miejsce pobierania próbki:.....
2. Imię i nazwisko inspektora, który pobrał próbkę:.....
3. Data pobrania próbki:.....;nr protokołu pobrania próbki:.....
4. Data dostarczenia próbki:.....;nr protokołu przyjęcia próbki:.....
5. Oznaczenie producenta:.....
6. Oznaczenie partii produkcyjnej:.....
7. Termin trwałości, ważności lub przydatności*:.....
8. Określenie opakowania próbki:.....
9. Ilość produktu, z którego pobrano próbkę:.....
10. Wielkość próbki:.....
11. Norma lub inna specyfikacja metody lub procedury pobierania próbek:.....
.....
12. Data przeprowadzenie badania:.....
12. Miejsce przeprowadzenia badania (jeżeli zostało przeprowadzone poza siedzibą laboratorium):
.....

B. Wyniki badań oraz identyfikacja zastosowań

Wyniki badań organoleptycznych na zgodność z wymaganiami określonymi w**:
.....

Badania fizyko-chemiczne na zgodność z wymaganiami określonymi w**:
.....

Inna badania z wymaganiami określonymi w**:
.....

Ocena i interpretacja wyników badań:
Uwagi:
Powyższa ocena i interpretacja dotyczą partii produktu, której pobrano próbkę / dotyczą tylko badanej próbki*

.....
(podpis wykonującego badania) (podpis i pieczętka imienna kierownika laboratorium)

*niepotrzebne skreślić
** podać symbol i nazwę odpowiedniego dokumentu

Rys. 18. Wzór sprawozdania z badań produktów przeprowadzanych przez Inspekcję Handlową [5]

Automatyzacja analiz procesowych

Aby zapewnić bezpieczeństwo procesowe, do analizy parametrów procesu i kontroli półproduktów wykorzystuje się często systemy automatyczne. Jako automatyczne systemy kontroli parametrów procesowych wykorzystywane są: elektryczne, elektroniczne lub programowalne systemy elektroniczne do analizy instrumentalnej, które mogą spełniać następujące funkcje :

- monitorowanie i zapisywanie stanu instalacji i parametrów procesowych,
- informowanie operatora o stanie instalacji i parametrów procesowych,

- zapewnienie operatorowi kontroli nad zmianami stanu instalacji,
- automatyczną kontrolę procesu w czasie rozruchu, normalnego działania, zakańczania procesu i w sytuacjach awaryjnych,
- wykrywanie zagrożeń i ich automatyczne zlikwidowanie lub ograniczenie,
- zapobieganie działaniom mogącym spowodować zagrożenie.

W skład systemów automatycznej kontroli parametrów procesowych wchodzi systemy alarmowe, ochronne (wyłączniki samoczynne, blokady i wyłączenia awaryjne) i kontroli procesowej (bliższe informacje na temat automatyzacji pomiarów parametrów procesowych znajdziesz w poradniku do modułu „Stosowanie układów automatyki i sterowania”).

Również analizę surowców, półproduktów i produktów można zautomatyzować. Najprostszym przykładem automatyzacji procesu analizy jest zastosowanie ciągłej taśmy przesuwałej kolejne próbki do oznaczeń. W chwili obecnej stosowane są również bardziej skomplikowane systemy automatyczne do analizy. Podstawowymi zaletami takich systemów automatycznych są:

- wysoka precyzja oznaczeń,
- krótki czas wykonania oznaczenia (szczególnie istotny w przypadku analiz przemysłowych),
- możliwość wykonania dużej liczby oznaczeń ze stałą precyzją,
- pobieranie do analizy małych ilości próbki.

Jako automatyczne analizy procesowe wykorzystywane są obecnie dwie przepływowe metody analizy: analiza w ciągłym przepływie (analiza przepływowa z segmentowaniem strumienia) i analiza przepływowo-wstrzykowa (wtrzykowa analiza w przepływie). Podstawowym elementem wykorzystywanym w obu tych systemach jest układ modułowy. Układ ten pozwala na wykonywanie różnych operacji jednostkowych w zależności od wykorzystywanej procedury analitycznej. Ważną rolę w obu systemach odgrywiają pompy, umożliwiające ciągły przepływ roztworów ze stałą prędkością.

Analiza w ciągłym przepływie

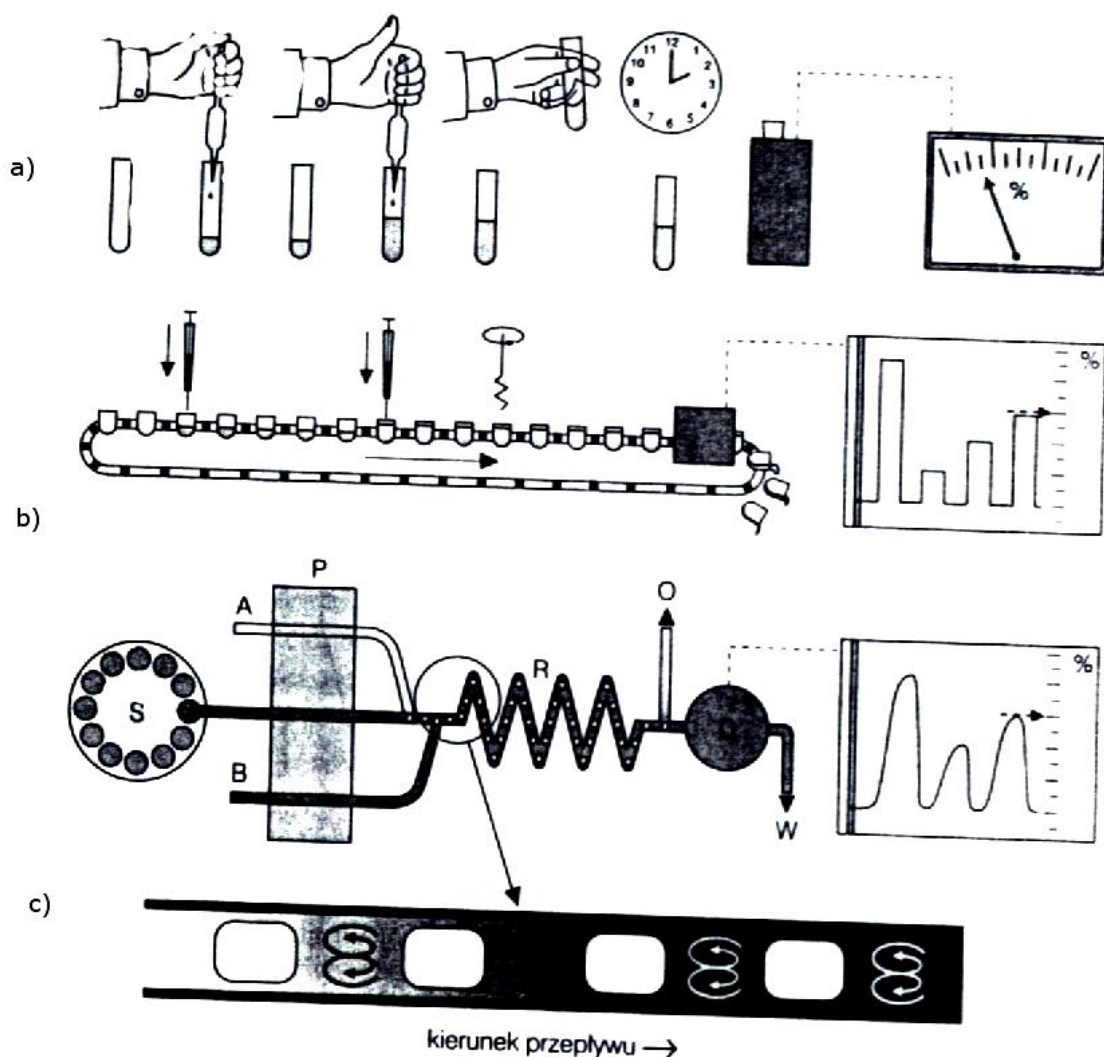
System ten wykorzystuje ciągły przepływ badanej próbki, do której dodawane są strumienie roztworów odczynników wchodzących w założone reakcje z próbką. Dodawane roztwory również odpowiednio modyfikują środowisko reakcji, np. wytwarzając odpowiednie pH. Oprócz prostych reakcji w jednorodnym roztworze w systemie tym można prowadzić złożone reakcje, wymagające wprowadzenia dodatkowych modułów, które np. zapewnią ogrzewanie, destylację, odwróconą osmozę, ekstrakcję. Wszystkie kolejne etapy oznaczenia zachodzą w czasie przepływu próbki przez przewód o średnicy 1–2 mm. Przepływ w takim przewodzie jest najszybszy na środku, a wolniejszy przy ściankach co może prowadzić do mieszania się roztworów kolejno analizowanych próbek. Zapobiega temu dodawanie specjalnym przewodem powietrza, którego pęcherzyki powodują równomierne przesuwanie się segmentów strumienia i zapobiegają błędom pomiarów. Aby jednak obecność powietrza nie wpłynęła na wynik analizy, usuwane jest ono tuż przed pomiarem w specjalnym module. Po wykonaniu oznaczenia roztwór jest automatycznie usuwany do ścieków. Objętość próbki wynosi zazwyczaj 1–2 cm³, ale w niektórych przypadkach może nawet wynosić zaledwie dziesiąte części cm³.

W metodzie analizy z segmentowym strumieniem najczęściej stosowane są detektory wykorzystujące spektrofotometryczny pomiar absorbancji produktu pochodzącego z reakcji próbki z odpowiednim odczynnikiem. W taki sposób oznaczane są, np. chlorki w reakcji z roztworem soli żelaza(III) i tiocyjanianem rtęci. Dość często stosuje się również detektory potencjometryczne z elektrodami jonoselektywnymi.

Dostępne układy analizy w ciągłym przepływie umożliwiają jednoczesny pomiar wielu składników w jednej próbce. Badana próbka jest wtedy dzielona na tyle strumieni, ile składników należy oznaczyć. W przypadku oznaczania produktów stałych należy je przed wykonaniem analizy odpowiednio rozpuścić.

Analiza w ciągłym przepływie charakteryzuje się pewną nieodtwarzalnością wyników związaną z wykorzystaniem powietrza, którego pęcherzyki ulegają ściśnięciu w przewodach układu.

Porównanie sposobu postępowania w oznaczeniach analitycznych: automatycznych (analiza przepływowa z segmentowaniem strumienia), półautomatycznych (za zastosowanie ruchomej taśmy do przesuwania próbek) i manualnej przedstawia rys. 20.



Rys. 19. Porównanie sposobów postępowania w oznaczeniach analitycznych z pomiarem spektrofotometrycznym: a) w procedurze manualnej, b) z zastosowaniem taśmy przesuwającej próbki, c) z pomiarem w ciągłym przepływie [2]

A – powietrze, B – odczynnik, S – podajnik próbek, P – pompa, R – mieszanie roztworów, O – odpowietrzenie, D – detektor, W – odprowadzenie do ścieków

Analiza przepływowo-wstrzykowa

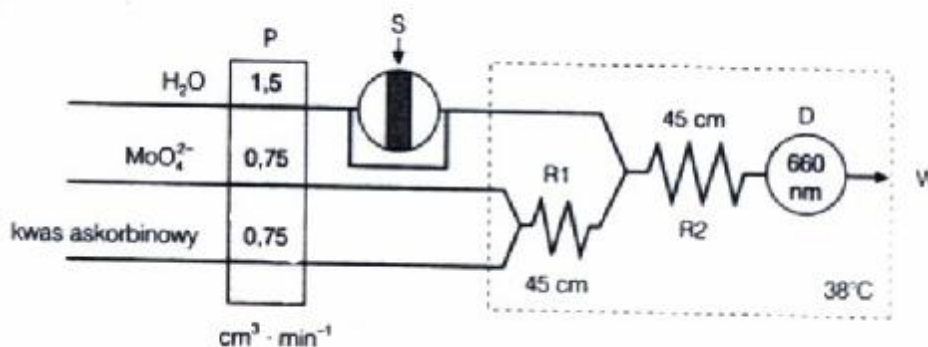
Technika ta znajduje zastosowanie w bardziej zindywidualizowanych badaniach, niż analiza w ciągłym przepływie. Zastosowano w niej przewody o średnicach rzędu dziesiątych części milimetra, w których nie ma wyraźnej różnicy w szybkości przemieszczania się próbki w centralnej części przewodu i na jego ściankach. Próbka do analizy ma objętość od kilku do 500 μm i jest wstrzykiwana do stale płynącego roztworu nośnego. Istotną rolę przy doborze warunków prowadzenia analizy przepływowo-wstrzykowej odgrywa szybkość odpowiedzi detektora ograniczająca ilość oznaczeń do wykonania w jednostce czasu. Ilość ta wynosi zazwyczaj kilkadziesiąt próbek na godzinę.

W odróżnieniu od analiz manualnych i analizy przepływowej z segmentowaniem strumienia, wstrzykowa analiza w przepływie rejestruje sygnał analityczny w dowolnym momencie jego powstania, a nie po ustaleniu się stanu równowagi, co umożliwia skrócenie czasu pojedynczego oznaczenia.

Podstawowymi elementami układu do analizy przepływowo-wstrzykowej są:

- pompa tłocząca roztwory ze stałą prędkością,
- zawór do dozowania próbki, umożliwiający wstrzyknięcie próbki do odczynnika bez zmiany szybkości jego przepływu,
- reaktory (przewody) ułatwiające szybkie mieszanie się roztworów,
- detektor (najczęściej wykorzystujący zjawisko spektrofotometrii w zakresie widzialnym i nadfioletowym),
- rejestrator.

Metody przepływowe nadają się do oznaczeń z zastosowaniem nietrwałych odczynników. Przykładem może być oznaczanie fosforanów z zastosowaniem roztworów molibdenianu i kwasu askorbinowego (rys. 20).



Rys. 20. Schemat układu do spektrofotometrycznego oznaczania fosforanów w przepływie ze wstrzyknięciem próbki [2]

P – pompa perystaltyczna, S – zawór wstrzykowy, R₁, R₂ – przewody reakcyjne, D – detektor spektrofotometryczny, W – odprowadzenie próbki do ścieków.

Układy przepływowe umożliwiają również wstępne zateżenie próbki w reaktorach z wymiennicami jonowymi. Pozwalają również na wytrącanie lub współstrącanie analitu, który jest następnie wmywany aktywnym rozpuszczalnikiem.

Modyfikacjami analizy przepływowo-wstrzykowej są metody:

- z zatrzymanym przepływem (w celu zwiększenia czasu reakcji próbki z odczynnikiem),
- z sekwencyjnym wstrzykiwaniem (w tym systemie wszystkie czynności analityczne sterowane są za pomocą komputera).

4.3.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń.

1. Jakie są zadania zakładowej kontroli jakości?
2. Jakie elementy zawiera kontrola surowców?
3. Jakie elementy zawiera kontrola międzyprocesowa?
4. Jakie elementy zawiera kontrola produktów?
5. Co wchodzi w skład dokumentacji kontroli jakości?
6. Co powinna zawierać księga jakości?
7. Co powinno znajdować się w protokole przeprowadzenia badań?
8. Na czym polega analiza przepływowa z segmentowaniem strumienia?
9. Na czym polega analiza przepływowo-wstrzykowa?

4.3.3. Ćwiczenia

Ćwiczenie 1

Dokonaj analizy schematu kontroli analitycznej produkcji superfosfatu

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinienes:

- 1) zapoznać się ze schematem kontroli analitycznej produkcji superfosfatu (rys.17),
- 2) odszukać na schemacie miejsca poboru próbek do analizy,
- 3) określić przyczyną, dla której próbki pobierane są w podanych miejscach procesu technologicznego,
- 4) określić rodzaj analizy próbki pobranej z zaznaczonego miejsca poboru,
- 5) określić, które z miejsc poboru próbek oznaczonych na schemacie dotyczą kontroli surowców,
- 6) określić, które z miejsc poboru próbek oznaczonych na schemacie dotyczą kontroli międzyprocesowej,
- 7) określić, które z miejsc poboru próbek oznaczonych na schemacie dotyczą kontroli produktów,
- 8) sprawdzić poprawność wykonanej analizy,
- 9) zaprezentować wyniki pracy na forum klasy.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- schemat kontroli analitycznej produkcji superfosfatu,
- literatura podana w rozdziale 6.

Ćwiczenie 2

Dokonaj analizy schematu kontroli analitycznej wybranego procesu syntezy organicznej.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinienes:

- 1) dokonać wyboru jednego z procesów syntezy organicznej i uzgodnić go z nauczycielem,
- 2) odszukać w literaturze schemat kontroli analitycznej wybranego procesu syntezy organicznej,

- 3) zapoznać się ze schematem kontroli analitycznej wybranego procesu,
- 4) odszukać na schemacie miejsca poboru próbek do analizy,
- 5) określić przyczynę, dla której próbki pobierane są w podanych miejscach procesu technologicznego,
- 6) określić rodzaj analizy próbki pobranej z zaznaczonego miejsca poboru,
- 7) określić, które z miejsc poboru próbek oznaczonych na schemacie dotyczą kontroli surowców,
- 8) określić, które z miejsc poboru próbek oznaczonych na schemacie dotyczą kontroli międzyprocesowej,
- 9) określić, które z miejsc poboru próbek oznaczonych na schemacie dotyczą kontroli produktów,
- 10) sprawdzić poprawność wykonanej analizy,
- 11) zaprezentować wyniki pracy na forum klasy.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- przykładowe schematy kontroli analitycznej procesów syntezy organicznej,
- literatura podana w rozdziale 6.

Ćwiczenie 3

Przeprowadź oznaczenie składu frakcyjnego (destylacji normalnej) benzyny.

Sposób wykonania ćwiczenia

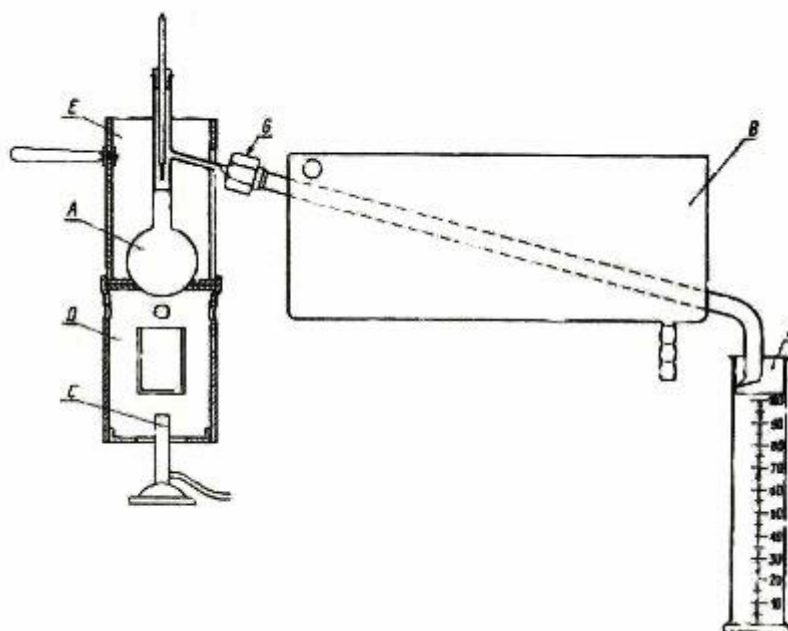
Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) przypomnieć sobie regulamin pracowni chemicznej, zasady bhp obowiązujące przy wykonywaniu oznaczeń chemicznych i stosować się do nich,
- 3) zapoznać się z instrukcją wykonania oznaczenia zamieszczoną na str. 36,
- 4) przygotować stanowisko pracy zgodnie z zasadami bhp i ergonomii,
- 5) dobrać odpowiedni sprzęt i odczynniki do wykonania oznaczeń,
- 6) skompletować zestaw do destylacji zgodnie z załączonym poniżej schematem i sprawdzić jego szczelność,
- 7) poprosić nauczyciela o ponowne sprawdzenie szczelności zestawu,
- 8) wykonać oznaczenie ściśle według instrukcji, zwracając uwagę na dokładność wykonania oznaczenia,
- 9) przeprowadzić obliczenia i zapisać wyniki,
- 10) sprzątnąć swoje stanowisko pracy, umyć używany sprzęt,
- 11) sporządzić sprawozdanie z przeprowadzonego oznaczenia, zgodnie z zasadami podanymi przez nauczyciela.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- instrukcja do oznaczanie składu frakcyjnego benzyny,
- lód,
- sprzęt:
 - zestaw do destylacji normalnej,
 - cylinder miarowy 100 cm³,
 - lejek i sączki,
 - zlewka 250 cm³,
 - cylinder miarowy 10 cm³,
- literatura [3].

Załączniki do ćwiczenia



Rys. 21. Schemat zestawu do destylacji normalnej [3]
A – kolba, B – chłodnica, C – palnik, D – osłona palnika,
E – osłona kolby, F – cylinder, G – łącznik z uszczelnieniem

Instrukcja oznaczania składu frakcyjnego benzyny

Etap I - wykonanie oznaczenia

Wszystkie pomiary w czasie destylacji przeprowadza się z dokładnością do $0,5 \text{ cm}^3$ i 1°C . Płaszcz chłodnicy **wypełnić wodą z lodem** (temperatura podczas całego badania nie powinna być wyższa niż 5°C). Do kolby destylacyjnej odmierzyć cylindrem 100 cm^3 próbki uprzednio przesączonej przez suchy karbowany sączek. Temperatura próbki powinna wynosić 20°C . Kolbę umieścić w osłonie (D), uszczelniając boczną rurkę kolby w rurze chłodnicy za pomocą dławika (G) lub korka, tak aby wchodziła do rury na głębokość 25–50 mm, nie stykając się z jej ściankami. Kolbę zamknąć korkiem z termometrem i wszystkie miejsca połączeń za pomocą korka uszczelnić przez zalanie ich kolodjum. Założyć osłonę (E), a cylinder (F) ustawić u wylotu chłodnicy, tak aby koniec rury chłodnicy sięgał w głąb cylindra co najmniej 25 mm. Cylinder przykryć krążkiem z bibuły, mającym otwór o średnicy odpowiadającej zewnętrznej średnicy rury chłodnicy. Zanotować wartość ciśnienia barometrycznego i rozpocząć ogrzewanie. Ogrzewanie wyregulować tak, aby pierwsza kropla destylatu opadła do odbieralnika po upływie 5-10 min. od rozpoczęcia ogrzewania. Po odczytaniu temperatury, w której do odbieralnika wpadła pierwsza kropla, przesunąć tak cylinder, aby wylot chłodnicy dotykał ścianki cylindra. Dalsze ogrzewanie tak wyregulować, aby destylacja przebiegała ze stałą szybkością 20–25 kropli na 10 sekund. W czasie destylacji odczytywać temperatury odpowiadające 10, 15, 20, 40, 50, 70, 80, 90 i 97% produktu. Należy zwracać uwagę, aby temperatura nie przekraczała $20 \pm 3^\circ\text{C}$. Po odczytaniu temperatury odpowiadającej przedestylovaniu 97% produktu przerwać ogrzewanie zdejmując osłonę (E), odczekać 5 min., wyjąć termometr z kolby i dołączyć kolbę od chłodnicy. Pozostałość po destylacji przelać do cylindra 10 cm^3 , wstawić do wody o temperaturze $20 \pm 3^\circ\text{C}$ i po 10 min. odczytać objętość cieczy w cylindrze.

Etap II - Obliczenia strat destylacyjnych

Straty destylacyjne obliczyć odejmując od 100 cm³ sumy objętości destylatu i pozostałości po destylacji.

Ćwiczenie 4

Przeprowadź badanie wybranych parametrów surowców, półproduktów i produktów procesu otrzymywania superfosfatu, takich jak:

- stężenie kwasu siarkowego(VI) (surowiec),
- zawartość wolnego kwasu ortofosforowego(V) w mieszaninie reakcyjnej (półprodukt),
- zawartość w produkcie związków fosforu rozpuszczalnych w wodzie.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinienes:

- 1) zapoznać się z informacjami na temat kontroli analitycznej procesu produkcji superfosfatu zawartymi w literaturze [3],
- 2) przypomnieć sobie regulamin pracowni chemicznej, zasady bhp obowiązujące przy wykonywaniu oznaczeń chemicznych i stosować się do nich,
- 3) uzgodnić z nauczycielem zakres i kolejność wykonywania oznaczeń,
- 4) zapoznać z załącznikami do ćwiczenia,
- 5) przygotować stanowisko pracy zgodnie z zasadami bhp i ergonomii,
- 6) dobrać odpowiedni sprzęt i odczynniki do wykonania oznaczeń,
- 7) przeprowadzić oznaczenia ściśle według instrukcji, zwracając uwagę na dokładność wykonania oznaczenia,
- 8) zapisać wyniki analiz,
- 9) przeprowadzić obliczenia zawartości kwasu ortofosforowego(V) w badanej próbce, według wzorów zamieszczonych w instrukcji,
- 10) przeprowadzić obliczenia zawartości fosforu w badanej próbce, według wzorów zamieszczonych w instrukcji,
- 11) porównać wyniki analiz z wartościami normatywnymi dla danego etapu produkcji,
- 12) sprzątnąć swoje stanowisko pracy, umyć używany sprzęt i zabezpieczyć odczynniki,
- 13) sporządzić dokumentację procesu przeprowadzonych analiz, zgodnie z zasadami obowiązującymi przy wykonywaniu takiej dokumentacji.

Wyposażenie stanowiska pracy:

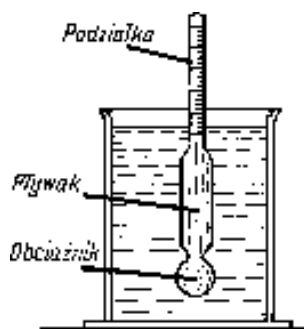
- instrukcja do badania gęstości,
- instrukcja do oznaczania zawartości wolnego kwasu ortofosforowego(V) w superfosfacie metodą miareczkową,
- instrukcja do oznaczania zawartości fosforu (w postaci związków rozpuszczalnych w wodzie) w superfosfacie metodą wagową,
- tabela zależności gęstości kwasu siarkowego(VI) od jego stężenia,
- odczynniki do oznaczania zawartości fosforu:
 - 50% roztwór cytrynianu amonu,
 - mieszanina magnezowa,
 - 2,5 %, 10%, 25% roztwory amoniaku cz.d.a.,
 - fenoloftaleina, wskaźnik- roztwór 1%,
- odczynniki do oznaczania zawartości kwasu ortofosforowego(V):
 - wodorotlenek sodu cz.d.a. roztwory o stężeniach: 0,1 mol·dm⁻³ i 0,5 mol·dm⁻³,
 - 30% roztwór chlorku wapnia cz.d.a.,

- oranż metylowy, wskaźnik – roztwór 0,1%,
- fenoloftaleina, wskaźnik – roztwór alkoholowy 0,1%,
- sprzęt do oznaczanie gęstości:
 - areometr,
 - cylinder miarowy,
- sprzęt do oznaczeń fosforu i kwasu ortofosforowego(V):
 - moździerz,
 - sito o oczkach 0,5 mm,
 - waga analityczna,
 - aparat rotacyjny lub mieszadło magnetyczne,
 - zlewka 400 cm³,
 - pipety,
 - lejek i sączki,
- dodatkowy sprzęt do ekstrakcji związków fosforu wodą:
 - kolba miarowa 250 cm³,
 - cylinder miarowy 250 cm³,
 - lejek i sączki,
- dodatkowy sprzęt do oznaczenia fosforu:
 - tygiel porcelanowy,
- dodatkowy sprzęt do oznaczenia kwasu ortofosforowego(V):
 - kolba stożkowa 500 cm³,
 - cylinder miarowy 200 cm³,
 - biureta,
- literatura [3],
- karta formatu A4,
- przybory do pisania.

Załączniki do ćwiczenia

Instrukcja do badania gęstości kwasu siarkowego(VI) za pomocą areometru

Aerometr przepłukać w wodzie destylowanej i osuszyć bibułą. Czynność tę powtarzać przed każdym pomiarem gęstości nowej próbki kwasu. Następnie zanurzyć aerometr w cylindrze miarowym z badaną kwasem zgodnie z załączonym poniżej schematem. Odczytać gęstość z podziałki areometru. Oznaczenie powtórzyć dla kolejnej próbki tego samego kwasu. Jeżeli wynik obu oznaczeń nie różni się od siebie, to odczytać stężenie procentowe kwasu dla oznaczonej gęstości z tablic zależności gęstości kwasu siarkowego(VI) od jego stężenia. Jeżeli wyniki dwóch oznaczeń tej samej próbki różnią się od siebie, to pomiar temperatury powtórzyć aż do uzyskania zgodności wyników.



Rys. 22. Schemat użycia aerometru do pomiaru gęstości [7]

Instrukcja do ekstrakcji związków fosforu wodą [3]

Próbkę superfosfatu utrzyć w moździerzu i przesiać przez sito o średnicy oczek 0,5 mm. Odważyć na wadze analitycznej około 5 g rozdrobnionej próbki, przenieść do zlewki o pojemności 400 cm³, dodać 200 cm³ wody destylowanej i po przykryciu szkiełkiem zegarkowym – mieszać mieszadłem magnetycznym w ciągu 30 min. Zawartość zlewki przenieść ilościowo do kolby miarowej o pojemności 250 cm³, uzupełnić wodą destylowaną do kreski, a po opadnięciu osadu, roztwór przesączyć przez suchy sącdek do suchej zlewki. Powstały w ten sposób roztwór ekstrakcyjny jest niezbędny do wykonania oznaczenia zawartości w superfosfacie kwasu ortofosforowego(V) i fosforu w postaci związków rozpuszczalnych w wodzie.

Instrukcja do oznaczania zawartości wolnego kwasu ortofosforowego(V) metodą miareczkową [3]

Etap I - wykonanie oznaczenia

Odmierzyć pipetą 50 cm³ roztworu ekstrakcyjnego do kolby stożkowej o pojemności 500 cm³. Próbkę rozcieńczyć 150 cm³ wody destylowanej, dodać 3 krople oranżu metylowego i miareczkować roztworem wodorotlenku sodu o stężeniu $C_m = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ do zmiany zabarwienia z czerwonej na żółtą. Następnie do mieszaniny po pierwszym miareczkowaniu dodać 50 cm³ roztworu chlorku wapnia, kilka kropli fenoloftaleiny, oziębić do temperatury 14°C i miareczkować roztworem wodorotlenku sodu o stężeniu $C_m = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ do wyraźnego malinowego zabarwienia.

Etap II - Obliczanie zawartości wolnego kwasu ortofosforowego(V)

Zawartość wolnego kwasu ortofosforowego(V) (x_1) w przeliczeniu na P₂O₅, obliczyć w procentach według wzoru:

$$x_1 = \frac{V_1 \cdot 0,007098 \cdot 250}{m_p \cdot 50} \cdot 100$$

gdzie:

V_1 – objętość roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu $C_{\text{NaOH}} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, zużyta na miareczkowanie wobec oranżu metylowego, [cm³],

0,007098 - ilość P₂O₅ odpowiadająca 1 cm³ roztworu NaOH o stężeniu $C_{\text{NaOH}} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ [g·cm⁻³],

m_p – masa badanej próbki, odważonej do ekstrakcji [g].

Instrukcja do oznaczania w superfosfacie zawartości fosforu, obecnego w postaci związków rozpuszczalnych w wodzie metodą wagową [3]

Etap I - Wykonanie oznaczenia

Odmierzyć pipetą 25 cm³ roztworu ekstrakcyjnego do zlewki o pojemności 400cm³. Roztwór rozcieńczyć wodą destylowaną do objętości 50 cm³, dodać 10 cm³ 50% roztworu cytrynianu amonu i zobojętnić 10% roztworem amoniaku wobec fenoloftaleiny. Następnie dodawać małymi porcjami, mieszając, 50 cm³ mieszaniny magnezowej, a po upływie 10–15 min. Dodać 20 cm³ 255 roztworu amoniaku. Zawartość zlewki mieszać przez 30 min., a następnie pozostawić do całkowitego opadnięcia osadu. Roztwór przesączyć przez twardy sącdek ilościowo przenosząc osad na sącdek. Zlewkę opłukać roztworem amoniaku o stężeniu 2,5% i tym samym roztworem przemyć osad 3–4 razy. Sącdek z osadem przenieść do wypróżnionego

do stałej masy tygla, spopielić sącdek i zawartość tygla wyprażyć w temperaturze 1000–1050°C do stałej masy.

Etap II - Obliczanie zawartości fosforu

Zawartość fosforu w przeliczeniu na P₂O₅ obliczyć w procentach masowych według wzoru:

$$x = \frac{m_2 \cdot 0,638 \cdot V_1 \cdot 100}{m_1 \cdot V_2}$$

gdzie:

x – zawartość fosforu [%],

m₂ – masa wyprażonego osadu [g],

0,638 – współczynnik przeliczeniowy Mg₂P₂O₇ na P₂O₅,

V₁ – pojemność kolby miarowej stosowanej do ekstrakcji fosforu [cm³],

m₁ – masa próbki odważonej do ekstrakcji [g],

V₂ – objętość roztworu, odmierzona do oznaczenia [cm³].

4.3.4. Sprawdzenie postępów

Czy potrafisz:	Tak	Nie
1) podać, jakim badaniom poddawane są surowce, półprodukty i produkty przemysłu nieorganicznego i organicznego?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2) wykonać wybrane analizy surowców, materiałów pomocniczych, półproduktów i produktów przemysłu nieorganicznego i organicznego?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3) ocenić jakość surowców, materiałów pomocniczych, półproduktów i produktów przemysłu nieorganicznego i organicznego na podstawie przeprowadzonych analiz?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4) określić znaczenie kontroli surowców, produktów i kontroli międzyoperacyjnej?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
5) wymienić dokumentację procesów kontroli jakości?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
6) udokumentować przebieg i wyniki kontroli analitycznej?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
7) podać przykłady automatyzacji w kontroli analitycznej?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
8) zastosować przepisy bhp, obowiązujące w czasie wykonywania analiz surowców, materiałów pomocniczych, półproduktów i produktów przemysłu nieorganicznego i organicznego?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

5. SPRAWDZIAN OSIĄGNIĘĆ

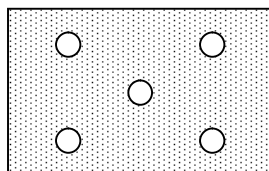
INSTRUKCJA DLA UCZNIA

1. Przeczytaj uważnie instrukcję.
2. Podpisz imieniem i nazwiskiem kartę odpowiedzi.
3. Zapoznaj się z zestawem zadań testowych.
4. Test zawiera 20 zadań wielokrotnego wyboru o różnym stopniu trudności. W każdym zadaniu tylko jedna odpowiedź jest prawidłowa.
5. Udzielaj odpowiedzi tylko na załączonej karcie odpowiedzi, stawiając w odpowiedniej rubryce znak X. W przypadku pomyłki należy błędną odpowiedź zaznaczyć kółkiem, a następnie ponownie zakreślić odpowiedź prawidłową.
6. Pracuj samodzielnie, bo tylko wtedy będziesz miał satysfakcję z wykonanego zadania.
7. Kiedy udzielenie odpowiedzi będzie Ci sprawiało trudność, wtedy odłóż jego rozwiązanie na później i wróć do niego, gdy zostanie Ci czas wolny.
8. Na rozwiązanie testu masz 45 min.

Powodzenia

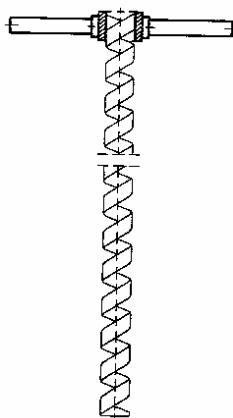
ZESTAW ZADAŃ TESTOWYCH

1. System analizy chemicznej procesowej off-line to:
 - a) pomiar obok linii produkcyjnej,
 - b) pomiar poza linią produkcyjną,
 - c) pomiar w linii produkcyjnej,
 - d) pomiar w ciągu linii produkcyjnej.
2. Najmniejsze stężenie składnika możliwe do oznaczenia daną metodą to:
 - a) dokładność,
 - b) wykrywalność,
 - c) oznaczalność,
 - d) precyzja.
3. Podczas przygotowania średniej próbki laboratoryjnej rudy siarkowej z przenośnika taśmowego, próbkę należy:
 - a) rozpuścić,
 - b) rozdrobnić,
 - c) przedestylować,
 - d) przesączyć.
4. Określona ilość materiału, pobrana jednorazowo za pomocą odpowiedniego urządzenia to:
 - a) próbka laboratoryjna,
 - b) próbka ogólna,
 - c) próbka analityczna,
 - d) próbka pierwotna.
5. Schemat pokazuje miejsca pobrania próbek dla:



- a) substancji stałej z hałd,
- b) substancji ciekłej ze zbiorników,
- c) substancji stałej opakowanej,
- d) substancji ciekłej z rurociągu.

6. Urządzenie przedstawione na rysunku umożliwia pobranie próbki:



- a) substancji stałej sypkiej,
 - b) substancji stałej ciastowatej,
 - c) substancji ciekłej,
 - d) substancji stałej mazistej.
7. W współczesnej analizie przemysłowej pomiary nieinwazyjne mają miejsce w systemach:
- a) at-line,
 - b) off-line,
 - c) in-line,
 - d) on-line.
8. Potwierdzenie, że laboratorium jest kompetentne do wykonania określonych analiz, nazywamy:
- a) akredytacją,
 - b) akodmacją,
 - c) aktualizacją,
 - d) aksjologią.
9. Podstawą sterowania jakością laboratorium analitycznego jest stosowanie:
- a) właściwej gospodarki chemikaliami,
 - b) nowoczesnej i zautomatyzowanej aparatury,
 - c) kalibrowanej aparatury pomiarowej,
 - d) zasad dobrej praktyki laboratoryjnej.

10. Aby jakość produktu końcowego jakim jest techniczny kwas azotowy(V) 98% była zgodna z normą, dopuszczalna wartość zanieczyszczeń powinna wynosić:

Tabela Wymagania szczegółowe dla kwasu azotowego(V)

Wymagania	Rodzaje				
	98	96	63	52	47
Zawartość HNO ₃ , %(m/m)	≥ 98	≥ 96	≥ 63	≥ 52	47
Zawartość tlenków azotu w przeliczeniu na N ₂ O ₄ , %(m/m)	≤ 0,3	≤ 0,4	nie normalizuje się		
Pozostałość po prażeniu, %(m/m)	≤ 0,03		≤ 0,05		

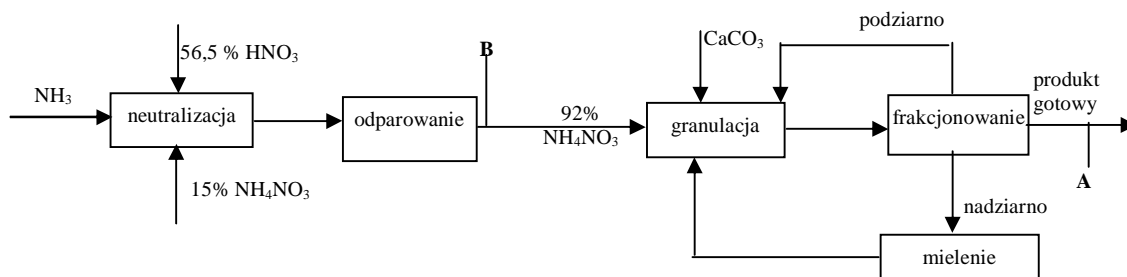
- a) poniżej 0,05%,
 b) powyżej 0,03%
 c) poniżej 0,03%,
 d) poniżej 0,3%.
11. Przy obecnym poziomie rozwoju technik kontroli analitycznej kluczowym etapem procesu analitycznego jest:
- a) dokonanie pomiaru,
 b) sformułowanie problemu analitycznego,
 c) obliczenie i ocena wyniku,
 d) pobranie i przygotowanie próbki.
12. Zakres analizy półproduktów procesu przemysłowego obejmuje badanie właściwości:
- a) chemicznych istotnych z punktu widzenia klienta końcowego,
 b) fizycznych istotnych dla dalszego procesu produkcyjnego,
 c) chemicznych istotnych dla poprzedniego procesu produkcyjnego,
 d) fizycznych dla sposobu magazynowania produktu.
13. Do zautomatyzowanych metod analizy należy:
- a) analiza gęstości areometrem,
 b) analiza lepkości wiskozymetrem Höppera,
 c) analiza chlorków w ciągłym przepływie,
 d) analiza wagowa fosforu.
14. Analiza przepływowo-wstrzykowa umożliwia wykonywanie:
- a) niewielkiej ilości analiz i uzyskanie wyników po krótkim czasie oczekiwania,
 b) dużej ilości analiz i uzyskanie wyników po długim czasie oczekiwania,
 c) dużej ilości analiz i uzyskanie wyników po krótkim czasie oczekiwania,
 d) niewielkiej ilości analiz i uzyskanie wyników po krótkim czasie oczekiwania.

15. W instalacji wytwarzania kumenu w procesie alkilowania benzenu propylenem może być wykorzystany gaz w składzie, którego w wyniku analiz stwierdzono:

Tabela Wymagania szczegółowe dla propylenu wykorzystywanego jako surowiec w produkcji kumenu w procesie alkilowania benzenu

Nazwa składnika	propylen	etan	etylen	propan	woda
Zawartość	> 95%	≤4%	≤4%	≤4%	≤0,2 g·m ⁻³

- a) 96% propylenu, 0,2 g·m⁻³ wody, 3% etanu,
 b) 94% propylenu, 0,2 g·m⁻³ wody, 4% propanu,
 c) 96% propylenu, 0,4 g·m⁻³ wody, 3% etylenu,
 d) 93% propylenu, 0,1 g·m⁻³ wody, 5% etanu,
16. Dokumentacja wyników kontroli wyrobów gotowych **musi zawierać**:
- a) nazwę produktu, datę kontroli, numer serii, nazwisko, funkcję i podpis osoby wykonującej badanie,
 b) nazwę produktu, datę kontroli, badane właściwości, nazwisko, funkcję i podpis osoby wykonującej badanie,
 c) nazwę produktu, badane właściwości, numer serii, nazwisko, funkcję i podpis osoby wykonującej badanie,
 d) nazwę produktu, wzór chemiczny produktu, numer serii, nazwisko, funkcję i podpis osoby wykonującej badanie,
17. Identyfikacja surowca sprowadzonego od innego producenta polega na sprawdzeniu:
- a) czy dostawa pochodzi od właściwego dostawcy, nazwy przewoźnika, dokumentów dostawy
 b) czy dostawa jest zgodna z zamówieniem, czasu trwania przewozu, dokumentów dostawy,
 c) czy dostawa pochodzi od właściwego dostawcy, zgodności dostawy z zamówieniem, nazwy przewoźnika,
 d) czy dostawa pochodzi od właściwego dostawcy, zgodności dostawy z zamówieniem, dokumentów dostawy.
18. Zgodnie z załączonym uproszczonym schematem blokowym produkcji saletry amonowej, w punkcie B pobiera się próbki do analizy:



- a) stężenia NH₄NO₃,
 b) wielkości ziaren NH₄NO₃,
 c) stężenia HNO₃,
 d) składu surowców stałych.

19. Jeżeli surowcami do produkcji superfosfatu jest mączka fosforytowa o rozdrobieniu ziaren poniżej 5 mm i kwas siarkowy(VI) o stężeniu 65%, to analiza surowców do tej produkcji polega na badaniu:
- stężenia kwasu siarkowego(VI) i barwy mączki fosforytowej,
 - lepkości kwasu siarkowego(VI) i stopnia rozdrobnienia mączki fosforytowej,
 - temperatury parowania kwasu siarkowego(VI) i gęstości mączki fosforytowej,
 - stężenia kwasu siarkowego(VI) i stopnia rozdrobnienia mączki fosforytowej.
20. W celu wykrycia i oznaczenia gazowych zanieczyszczeń powietrza, próbki pobiera się metodą aspiracji. Wykrywając obecność SO_2 w gazach odlotowych, należy zastosować pochłaniacz absorbujący SO_2 w postaci H_2SO_4 . Roztworem pochłaniającym jest:
- Na_2SO_3 ,
 - KClO_3 ,
 - $\text{Ba}(\text{OH})_2$,
 - H_2SO_4 .

KARTA ODPOWIEDZI

Imię i nazwisko.....

Kontrola analityczna procesów wytwarzania półproduktów oraz produktów organicznych i nieorganicznych

Zakreśl poprawną odpowiedź, wpisz brakujące części zdania lub wykonaj rysunek.

Nr zadania	Odpowiedź				Punkty
1.	a	b	c	d	
2.	a	b	c	d	
3.	a	b	c	d	
4.	a	b	c	d	
5.	a	b	c	d	
6.	a	b	c	d	
7.	a	b	c	d	
8.	a	b	c	d	
9.	a	b	c	d	
10.	a	b	c	d	
11.	a	b	c	d	
12.	a	b	c	d	
13.	a	b	c	d	
14.	a	b	c	d	
15.	a	b	c	d	
16.	a	b	c	d	
17.	a	b	c	d	
18.	a	b	c	d	
19.	a	b	c	d	
20.	a	b	c	d	
Razem:					

6. LITERATURA

1. Cygański A.: Chemiczne metody analizy ilościowej. WNT, Warszawa 1994
2. Hulański A.: Współczesna chemia analityczna. PWN, Warszawa 2001
3. Klepaczko-Filipiak B., Łoin J.: Pracownia chemiczna. Analiza techniczna. WSiP, Warszawa 1998
4. lab.pap.edu.pl/~monika/virtual/t6.htm
5. Namieśnik, J., Łukasik, J., Jamrógowicz, Z.: Pobieranie próbek środowiskowych do analizy. Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 1995
6. Polska norma PN-67 C-04500
7. Rozporządzenie Prezesa Rady Ministrów w sprawie szczegółowego trybu pobierania i badania próbek produktów przez organy Inspekcji Handlowej z dnia 15 kwietnia 2002 r. DzU 2002 nr 57, poz. 522
8. www.pg.gda.pl/chem/Katedry/Analityka
9. www.wodociagi.zabrze.pl
10. Zakładowa kontrola produkcji. Polskie Centrum Badań i Certyfikacji S.A, Warszawa 2004