

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

Marta Bystrzanowska, Marek Tobiszewski

Katedra Chemii Analitycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska,

## Wstęp

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



Rys. 1. Ogólny schemat procedur analitycznych

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

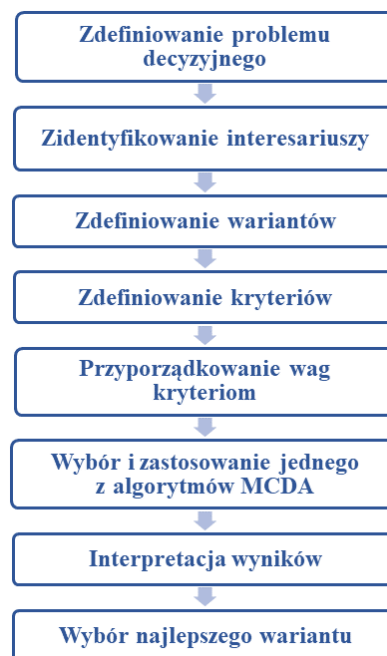
## Dobór optymalnych warunków na etapie przygotowania próbek do analizy

Jednymi z najistotniejszych dylematów decyzyjnych chemików-analityków są wybór odpowiednich technik przygotowania próbek do analizy, procedur analitycznych, czy warunków ich prowadzenia, a także dobór odczynników chemicznych, w tym rozpuszczalników. Większość z wymienionych elementów istotna jest w aspekcie metrologicznym, jednakże poszukując rozwiązań optymalnych, wartymi uwagi są także 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, ciecze 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.

| <b>Lp.</b> | <b>Matryca</b>  | <b>Nazwa procedury analitycznej (skrót)</b>   |
|------------|---|---|
| 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- $\mu$ 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- $\mu$ 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- $\mu$ 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