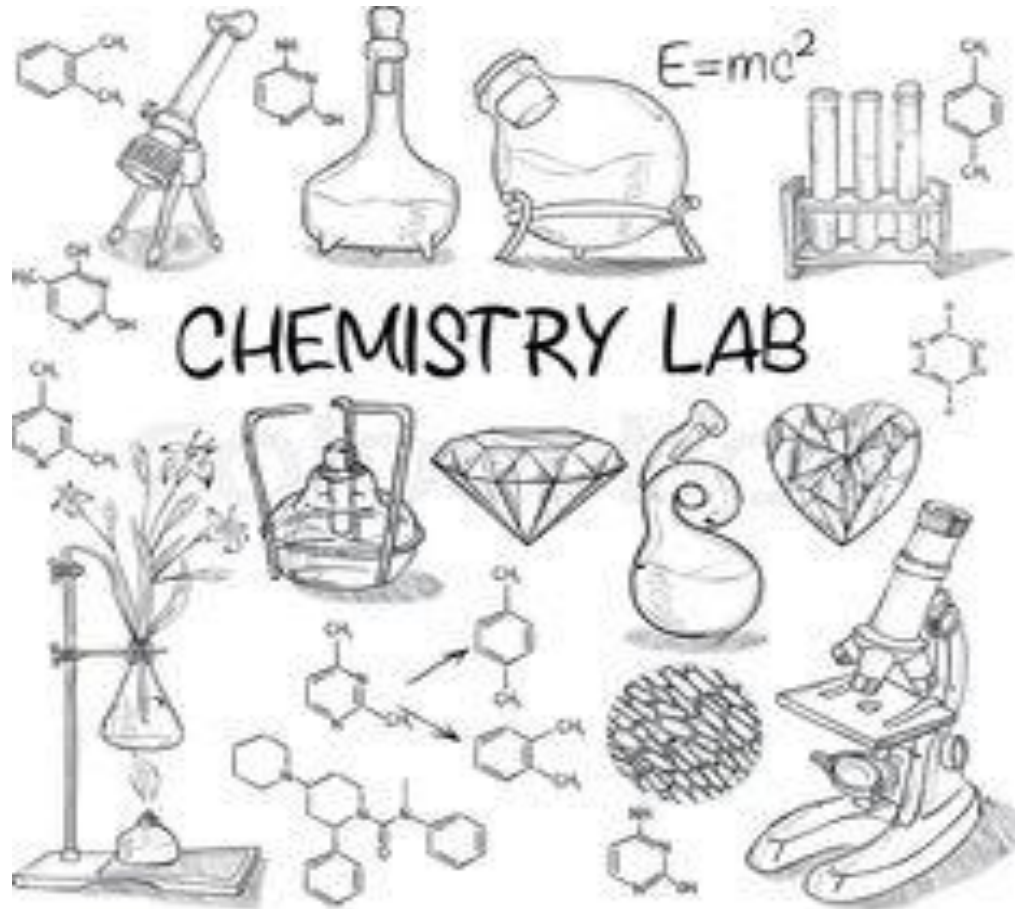


Παρουσίαση πρακτικής άσκησης



ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΧΗΜΙΚΗΣ ΜΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ,
ΓΕΝΙΚΟ ΧΗΜΕΙΟ ΤΟΥ ΚΡΑΤΟΥΣ,
ΑΑΔΕ, από 1/8/24 έως 31/10/24 του
φοιτητή Λάζαρου Τσιμπέρη.
ΑΜ:1111202000100

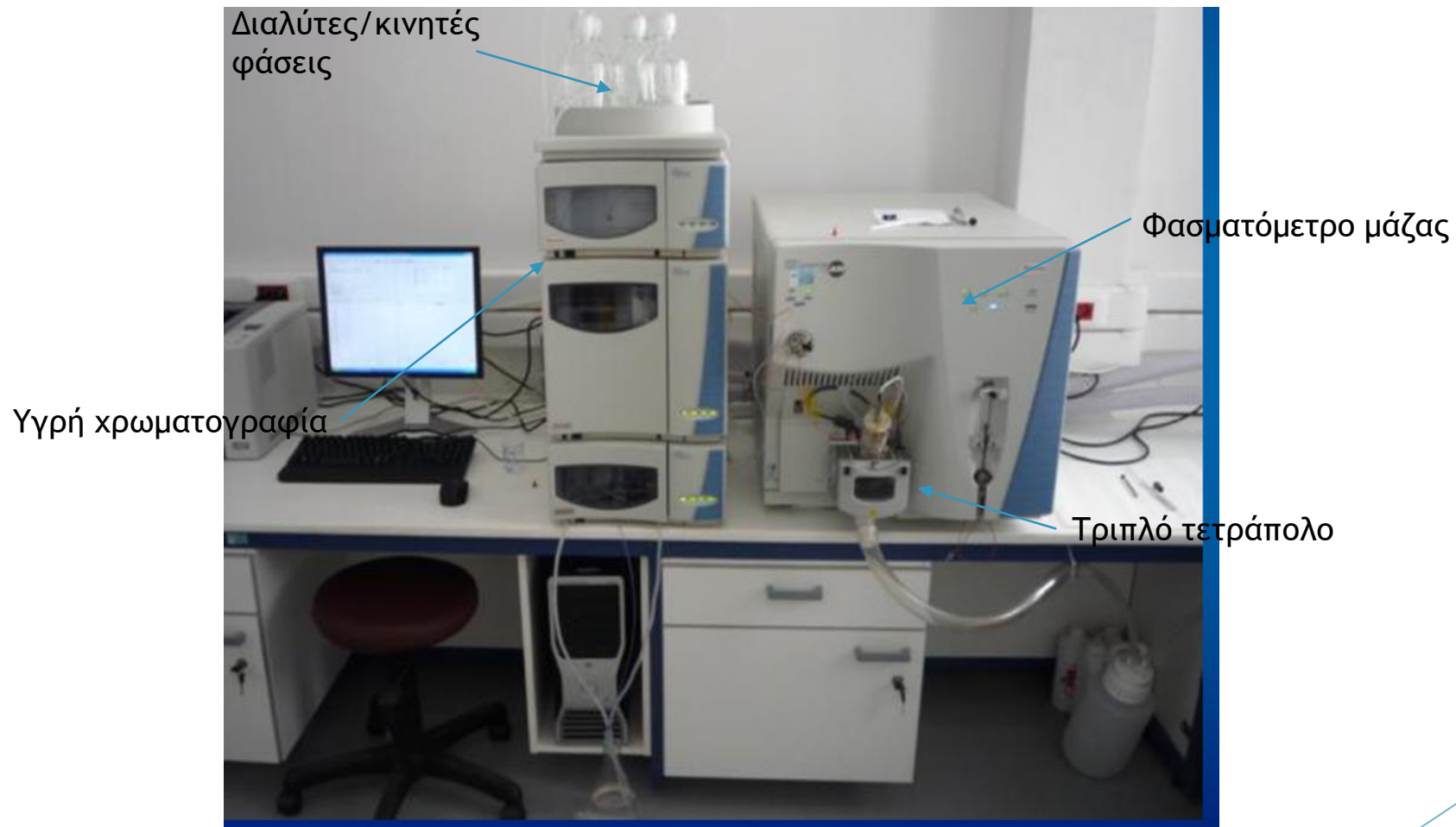
Λίγα λόγια για το χημείο του κράτους

- ▶ Αποτελεί διεύθυνση της Ανεξάρτητης Αρχής Δημοσίων Εσόδων
- ▶ Συστάθηκε, το 1929, ως Χημικό Εργαστήριο του Υπουργείου Οικονομικών
- ▶ Ελέγχει τα προϊόντα που κυκλοφορούν στην εγχώρια αγορά
- ▶ Σκοπός του ,η προάσπιση της δημόσιας υγείας βάσει των ελεγκτικών και θεσμικών υποχρεώσεων.

Χημική υπηρεσία Μετρολογίας

- ▶ Είναι η νεότερη υπηρεσία του ΓΚΧ. Είναι η επιστήμη των μετρήσεων, αγκαλιάζοντας τόσο πειραματικούς όσο και θεωρητικούς προσδιορισμούς σε οποιοδήποτε επίπεδο αβεβαιότητας, σε οποιοδήποτε τομέα της επιστήμης και της τεχνολογίας.
- ▶ Κορυφαία ανάμεσα στις υπηρεσίες που παρέχει η Χημική Υπηρεσία Μετρολογίας είναι η ανάπτυξη, διοργάνωση και διεξαγωγή διεργαστηριακών σχημάτων ελέγχου ικανότητας. (SCHEMA)
- ▶ Ασχολείται με τον αναλυτικό προσδιορισμό επιμολυντών σε τρόφιμα με τη χρήση προηγμένων τεχνικών φασματομετρίας μαζών.
- ▶ Κύρια τεχνική ανάλυσης αποτελεί η τεχνική υγρής χρωματογραφίας με σύζευξη με διαδοχική φασματομετρία μαζών (LC-MS/MS)

Διάταξη υγρής χρωματογραφίας - φασματομετρίας μάζας (LC-MS/MS)



Οι δραστηριότητές μου

- ▶ Επικύρωση αναλυτικής μεθόδου για τον προσδιορισμό υπολειμμάτων κτηνιατρικών φαρμάκων (NSAIDS) σε τρόφιμα ζωικής προέλευσης (κρέας και γάλα) με χρήση τεχνικής LC-MS/MS.
- ▶ Προετοιμασία και ανάλυση δειγμάτων για τον προσδιορισμό υπολειμμάτων κτηνιατρικών φαρμάκων (NSAIDS) σε τρόφιμα ζωικής προέλευσης (κρέας και γάλα) με χρήση τεχνικής LC-MS/MS.
- ▶ Προετοιμασία και ανάλυση δειγμάτων τροφίμων(καφές και πατατάκια) για τον προσδιορισμό μυκοτοξινών και ακρυλαμιδίου με χρήση τεχνικής LC-MS/MS.

NSAIDS σε κρέας

- ▶ Ικανή ποσότητα δείγματος εμβολιάζεται με διάλυμα επισημασμένων NSAIDs.
- ▶ Εκχύλιση με ακετονιτρίλιο σε ομογενοποιητή και φυγοκέντρηση.
- ▶ Διήθηση του υπερκείμενου υγρού.
- ▶ Διαχωρισμός των NSAIDs με HPLC και ανίχνευση τους με MS-MS σε λειτουργία πολλαπλών αντιδράσεων (MRM).

Τα NSAIDs ταυτοποιούνται με βάση:

- τον σχετικό χρόνο κατακράτησής (λόγος χρόνου κατακράτησης ουσίας/εσωτερικού προτύπου) τους,
- τη συγκεκριμένη μετάπτωση των ψευδομοριακών ιόντων τους και το λόγο των σημάτων του ιόντος ποσοτικοποίησης ως προς το ιόν ταυτοποίησης
- ενώ ποσοτικοποιούνται με την τεχνική του εσωτερικού προτύπου με κατάλληλες καμπύλες αναφοράς

ανα-λύτης	RRT (min)	εσωτ. πρότυπο	ψευδομοριακό ιόν (m/z)	θυγατρικό ιόν (m/z)	ιόν επιβεβαίωσης (m/z)	λόγος ιόντων	δυναμικό εστίασης (V)	δυναμικό κρούσης (V)
AA	0,965	iMAA	204	56	159	1,03	52	21/13
CRF	1,089	iKET	274	228	193	1,19	85	18/32
DC	1,089	iKET	296	214	215	1,16	87	31/18
FLU	1,000	iFLU	297	279	264	2,31	95	23/34
iFLU			300	282	112	9,32	95	23/34
KET	1,002	iKET	255	209	77	2,08	105	14/41
iKET			258	212	80	134,0	105	14/41
MAA	1,000	iMAA	218	56	187	1,89	70	17/10
iMAA			221	56	187	2,47	70	17/10
MEF	1,112	iKET	242	224	180	1,74	54	21/42
MLX	0,999	iMLX	352	115	141	2,05	84	19/22
iMLX			355	115	141	2,12	84	19/22
NPR	0,995	iKET	231	185	170	2,39	73	14/26
OPZ	0,912	iPBZ	325	160	204	2,80	67	20/16
PBZ	0,999	iPBZ	309	160	104	4,03	87	21/33
iPBZ			321	166	83	3,09	87	21/43
TLF	1,001	iTLF	262	209	244	2,04	71	28/15
iTLF			268	215	250	2,52	71	28/15
IP	1,042	iFLU	205	161			36	8
iFLU			298	254			65	24

$$C = C_{is} \frac{(\frac{r}{E_{is}} - b)}{a}$$

του C : η συγκέντρωση του αναλύτη στο δείγμα (μg kg⁻¹)
 C_{is} : η συγκέντρωση του εσωτερικού πρότυπου στο δείγμα (μg kg⁻¹)
 E : το εμβαδόν της κορυφής του αναλύτη στο χρωματογράφημα
 E_{is} : το εμβαδόν της κορυφής του εσωτερικού πρότυπου στο χρωματογράφημα

ο Αν η συγκέντρωση ενός NSAIDS υπερβαίνει το C_{ca} (όριο απόφασης) το δείγμα χαρακτηρίζεται μη κανονικό.

- ▶ Η βαθμονόμηση της αναλυτικής διάταξης πραγματοποιείται με εμβολιασμένα τυφλά δείγματα κρέατος (matrix matched) σε συγκεντρώσεις NSAIDs που τουλάχιστον καλύπτουν την περιοχή: 0,0 x, 0,5x, 0,75 x, 1x και 1.25x και 1.5 x MRL (μέγιστο όριο υπολείμματος) ή RC (προτεινόμενη συγκέντρωση) ($\mu\text{g kg}^{-1}$).
- ▶ Ο σχετικός χρόνος κατακράτησης RRT κάθε NSAID πρέπει να αντιστοιχεί σε αυτόν του διαλύματος βαθμονόμησης με ανοχή 2,5%.
- ▶ Ο έλεγχος ποιότητας πραγματοποιείται σε δύο εμβολιασμένα δείγματα γνωστής συγκέντρωσης NSAIDs σε επίπεδο 100% CCa, και σε μη συμμορφούμενο δείγμα στο 110% του CCa.

Δείγματα ελέγχου ποιότητας	τυφλό	100%CCa	110%CCa
	μL		
SPK-CCa-MEAT	0	100	110
SPK-iSTDMEAT	200	200	200

NSAIDS σε γάλα

- ▶ Ικανή ποσότητα δείγματος εμβολιάζεται με διάλυμα επισημασμένων NSAIDs και ομογενοποιείται.
- ▶ Εκχύλιση με ακετονιτρίλιο, εξαλάτωση και φυγοκέντρηση.
- ▶ Εξάτμιση του υπερκείμενου υγρού έως ξηρού, επαναδιαλυτοποίηση σε μεθανόλη και διήθηση.
- ▶ Διαχωρισμός των NSAIDs με HPLC και ανίχνευση τους με MS-MS σε λειτουργία πολλαπλών αντιδράσεων (MRM).
- ▶ Ακολουθεί παρόμοια πορεία ανάλυσης όπως με το κρέας

Προσδιορισμός ακρυλαμιδίου

- ▶ Εμβολιασμός ποσότητας δείγματος με ποσότητα επισημασμένου εσωτερικού προτύπου (ακρυλαμίδιο-d3)
- ▶ Εκχύλιση με σύστημα νερού/ακετονιτριλίου/επτανίου σε λουτρό υπερήχων.
- ▶ Απομόνωση του εκχυλίσματος στο ακετονιτρίλιο με χρήση διαλυμάτων Carrez και ακολούθως συμπύκνωση.
- ▶ Διαχωρισμός του ακρυλαμιδίου με HPLC και ανίχνευση του με MS-MS σε λειτουργία πολλαπλών αντιδράσεων (MRM).
- ▶ Ταυτοποίηση του με βάση :
 - το χρόνο κατακράτησής του
 - και τη συγκεκριμένη μετάπτωση του ψευδομοριακού ιόντος του
- ▶ Ποσοτικοποίηση σε σχέση με το εσωτερικό πρότυπο μέσω καμπύλης βαθμονόμησης.

Πίνακας: Παρασκευή προτύπων διαλυμάτων

Διάλυμα	Όγκος (mL) διαλύματος παρακαταθήκης 2μg/mL	Τελικός όγκος (mL)	Συγκέντρωση μg/mL
1	1,0	10	0,200
Διάλυμα	Όγκος (mL) διαλύματος παρακαταθήκης 2μg/mL	Τελικός όγκος (mL)	Συγκέντρωση μg/mL
2	0,5	10	0,100
Διάλυμα	Όγκος (mL) διαλύματος παρακαταθήκης 2μg/mL	Τελικός όγκος (mL)	Συγκέντρωση μg/mL
3	0,250	10	0,050
Διάλυμα	Όγκος (mL) διαλύματος παρακαταθήκης 2μg/mL	Τελικός όγκος (mL)	Συγκέντρωση μg/mL
4	0,050	10	0,010

Κατασκευή καμπύλης αναφοράς

Σε κάθε διάλυμα βαθμονόμησης προστέθηκαν 100 mL διαλύματος παρακαταθήκης ακρυλαμιδίου-d3 2000 μg/L

ΣΤΟΙΧΕΙΑ & ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗΣ

αναλύτης	χρόνος κατακράτησης (min)	μητρικό ιόν (m/z)	παράγωγο ιόν (m/z)	ιόν επιβεβαίωσης (m/z)	αέριο κρούσης (mTorr)	δυναμικό εστίασης (V)	δυναμικό κρούσης (V)
ακρυλαμίδιο	4,00	72	55	44	1,5	40	10/20
ακρυλαμίδιο-d3	4,00	75	58		1,5	40	10

- Ο σχετικός χρόνος κατακράτησης των δύο αναλυτών θα πρέπει να είναι μικρότερος του 1,025
- Ο λόγος του παράγωγου ιόντος προς το ιόν επιβεβαίωσης θα πρέπει να είναι $35 \pm 5\%$

Η ποσοτικοποίηση του ακρυλαμιδίου πραγματοποιείται με χρήση εσωτερικού προτύπου (επισημασμένο ακρυλαμίδιο-d3) από την αντίστοιχη καμπύλη βαθμονόμησης με βάση την εξίσωση.

$$C_i = \frac{C_{is} \left(\frac{E_i}{E_{is}} - b \right)}{m \alpha_i} \times 1000$$

όπου:

C_i η συγκέντρωση του ακρυλαμιδίου (σε $\mu\text{g kg}^{-1}$ ή ng g^{-1})

C_{is} η συγκέντρωση του εσωτερικού προτύπου ακρυλαμιδίου-d3 (mg L^{-1})

E_i το εμβαδόν της χρωματογραφικής κορυφής του ακρυλαμιδίου

E_{is} το εμβαδόν της χρωματογραφικής κορυφής του εσωτερικού προτύπου (επισημασμένου ακρυλαμιδίου)

α_i η κλίση της καμπύλης βαθμονόμησης για το ακρυλαμίδιο

b_i η σταθερά της καμπύλης βαθμονόμησης για το ακρυλαμίδιο

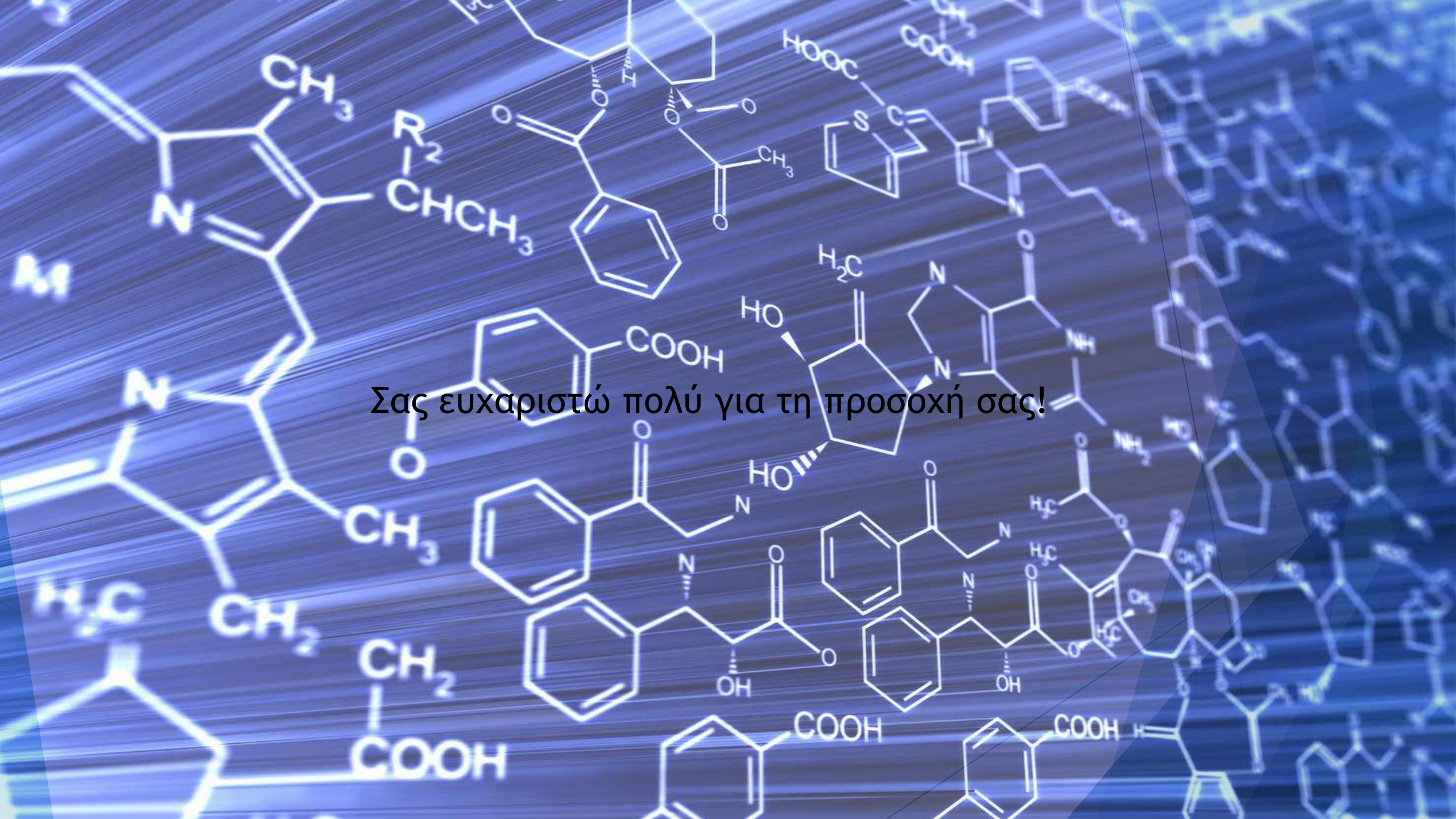
m η μάζα του δείγματος (g)

Επιπλέον,

- ▶ συμμετείχα στον έλεγχο πιπετών
- ▶ και ήρθα σε επαφή με τη διαδικασία διεξαγωγής διεργαστηριακών ελέγχων, μέσα από την προετοιμασία δειγμάτων για διεργαστηριακό έλεγχο αλλά και την αξιολόγηση των συμμετεχόντων εργαστηρίων.
- *Η ενασχόλησή μου με την αξιολόγησή τους περιλάμβανε επεξεργασία των αποτελεσμάτων των μετρήσεών τους σε δείγματα απεσταλμένα από το Γ.Χ.Κ., και των απαντήσεών τους σε ερωτηματολόγια σχετικά με τη διεξαγωγή των μεθόδων που εφάρμοσαν.*

Τέλος,

- ▶ οι συνάδελφοι μου καθ' όλη τη διάρκεια της πρακτικής μου άσκησης ήταν πάντα δίπλα μου διατεθειμένοι να μου λύσουν και να μου εξηγήσουν κάθε τυχόν απορία.
- ▶ ενώ συνολικά, θα χαρακτήριζα την τρίμηνη πρακτική μου άσκηση ως μία εποικοδομητική και επιμορφωτική εμπειρία, τόσο για το γνωστικό και αντιληπτικό μου επίπεδο αναφορικά με την επιστήμη της Χημείας, όσο και για την ύπαρξή μου σε έναν εργαστηριακό και εργασιακό χώρο.



Σας ευχαριστώ πολύ για τη προσοχή σας!